

علم الكيمياء

الجزء الأول

الدكتور

محمد إسماعيل علي الدرملی

دار العلم والإيمان للنشر والتوزيع

دار الجديد للنشر والتوزيع

محمد اسماعيل علي الدرمللي ، .

علم الكيمياء ج 1 / محمد اسماعيل علي الدرمللي . - ط1. - دسوق: دار العلم والإيمان

للنشر والتوزيع، دار الجديد للنشر والتوزيع .

336 ص ؛ 17.5 × 24.5 سم .

تدمك : 978 - 977 - 308 - 620 - 6

1. الكيمياء.

أ - العنوان .

رقم الإيداع : 28012.

الناشر : دار العلم والإيمان للنشر والتوزيع

دسوق - شارع الشركات- ميدان المحطة - بجوار البنك الأهلي المركز

elelm_aleman@yahoo.com & elelm_aleman2016@hotmail.com E-

:mail

الناشر : دار الجديد للنشر والتوزيع

تجزئة عزوز عبد الله رقم 71 زرايدة الجزائر

E-mail: dar_eldjadid@hotmail.com

حقوق الطبع والتوزيع محفوظة

تحذير:

يحظر النشر أو النسخ أو التصوير أو الاقتباس بأي شكل

من الأشكال إلا بإذن وموافقة خطية من الناشر

2018

الفهرس

الفهرس.....	د
مقدمة:.....	1
الفصل الأول ماهية علم الكيمياء.....	2
الفصل الثاني تعريفات كيميائية.....	38
الفصل الثالث الرموز والعناصر الكيميائية.....	54
الفصل الرابع الذرات والجزيئات والأيونات ATOMS, MOLECULES AND IONS.....	135
الفصل الخامس نظرية الكم والتركيب الإلكتروني للذرات.....	198
الفصل السادس الروابط الكيميائية.....	235
الفصل السابع الروابط الأيونية.....	292
الفصل الثامن الكيمياء الكهربائية.....	299
الفصل التاسع المدار في الكيمياء الكهربائية.....	353
الفصل العاشر الغازات.....	373
الفصل الحادي عشر إسالة الغازات.....	393

مقدمة:

علم الكيمياء هو العلم الذي يبحث في دراسة المواد من حيث تركيبها وخواصها وتفاعلاتها مع بعضها لإنتاج مواد جديدة.

منذ القدم والإنسان يحاول فهم التغيرات التي تطرأ على ما يحيط به ولكن ذلك الفهم كان يشوبه النقص والغموض فبدأت الكيمياء القديمة وكأنها ضرب من ضروب السحر والشعوذة لأكثر من ألفي عام حتى اتضح أن الظواهر الكيماوية تخضع لقوانين معينة مثل قانون بقاء المادة و قانون بقاء الطاقة. تلك القوانين حولت علم الكيمياء من علم وصفي إلى علم قياسي يعتمد على القياس الدقيق وبذلك تحول علم الكيمياء إلى صف العلوم وفتح الطريق أمام التقدم الحقيقي.

في عصرنا الحاضر أصبح علم الكيمياء من أهم العلوم التي تعتمد عليها العلوم الأخرى فعلى سبيل المثال علم الطب يعتمد اعتماداً كبيراً على الدواء الذي يتكون من المواد الكيماوية. كما أن معظم الصناعات الحديثة تعتمد على علم الكيمياء والمواد الكيماوية وما من شك في أهمية الكيمياء في حياتنا فكل إنتاج لمواد كيماوية جديدة قد يجعل الحياة أكثر أمناً وأكثر يسراً.

ولا يخفي على أحد الصراع العنيف المستمر على مصادر الطاقة والتنافس الشديد بين الدول العظمى لإنتاج مصادر جديدة للطاقة القوية والنظيفة والآمنة.

الفصل الأول

ماهية علم الكيمياء

الكيمياء هي علم الكيماويات أي المواد الكيميائية وهذا يعني أنها علم كل شيء حولنا كالأرض والجبال والهواء والماء والنبات والمنازل والسيارات والغذاء والوقود والملابس حتى أجسامنا لو تأملناها قليلا لوجدناها تتكون من مواد كيميائية.

حاول أن تنظر إلى نفسك لتكتشف عدد المواد الكيميائية في شعرك وجلدك في دمك ولحمك في كل خلية من خلايا جسمك في غذائك في ملابسك في مقعدك في ورق كتابك في ألوان طلاء منزلك أنظر إلى أقلامك وملعقتك إلى الذهب والنحاس والحديد إلى المصابيح إلى مواد التنظيف.

ويبرز دور وأهمية الكيمياء في حياتنا مع ازدياد كمية المنتجات الكيميائية وتنوعها. فقد أصبح الإنسان في حاجة إلى تعلم أساس اختيار سلعة ما عن أخرى فبعض أنواع الطلاء آمنه بينما الأخرى مسرطنة ، من هنا أدرك الإنسان أن معرفته بالمواد الكيميائية ستساعده في التعامل بأمان وفاعلية مع مستلزمات يومه وحياته.

دور العرب والمسلمين في نشأة وتطور الكيمياء:

يرى البعض أن أصل كلمة كيمياء عربي قد اشتق من كمي أو يكمي بمعنى يخفي ويشير ذلك لما لف علم الكيمياء من غموض وسرية على مدى قرون طويلة.

وقد سمي المسلمون علم الكيمياء قديماً بمسميات متعددة مثل علم الصنعة وعلم التدبير وعلم الحجر أو علم الميزان. لقد تأثر علم الكيمياء عند المسلمين بعلوم اليونان و السريان التي اعتمدت على الفرضيات ولجأت إلى الرؤيا الوجدانية في تحليل الظواهر والخوارق في التفسير وارتبط بالسحر وكان الهدف من ذلك العلم قديماً تحقيق غايتين الأولى تحويل المعادن الخسيسة كما كانت تسمى كالحديد والنحاس والرصاص والقصدير إلى معادن نفيسة كالذهب والفضة وذلك من خلال التوصل إلى حجر الفلاسفة وأما الغاية الثانية فقد كانت تحضير إكسير الحياة الذي يحقق الخلود و يقضي على الآلام.

لذلك ارتبط علم الكيمياء قديماً بالسحر حتى أن علماء أوروبا في العصور الوسطى كانوا يؤكدون على أن علم الكيمياء جزء من علم السحر.

أما العرب المسلمون فإن أول صلاتهم بالكيمياء كان عن طريق خالد بن يزيد بن معاوية (حكيم آل مروان) وقد وصف بأنه أعلم قريش بفنون العلم. كما نقل أن جعفر الصادق (ت 148 هـ / 765م) كان على دراية بهذا العلم بل قيل أن جابر بن حيان (ت 200 هـ / 815م) مؤسس علم الكيمياء التجريبي تعلم الكيمياء على يديه.

جابر بن حيان هو أول من استخلص معلوماته الكيميائية من خلال التجارب والاستقراء والاستنتاج العلمي، فقد قام بإجراء الكثير من العمليات المخبرية مثل التبخر والتكليس والتقطير والتبلر والتصعيد والترشيح والصهر والتكثيف والإذابة وكذلك استخدم الكثير من الوسائل العلمية في أعماله لتحضير عدد كبير من المواد الكيميائية مثل ماء الذهب وحامض النيتريك وملح النشادر والنشادر. ومن أهم اكتشافاته نترات الفضة والصودا و كربونات البوتاسيوم والزرنيخ وحامض الكبريتيك.

كما أنه أول من حضر حمض الكبريت بواسطة التقطير من الشب وهو أول من اكتشف الصودا الكاوية وهو أول من استخرج نترات الفضة وقد سماها حجر جهنم .
في الكوفة ظهرت أكبر المختبرات الكيميائية في حينه حيث كانت تحضر الأحماض وتصنع الأجهزة المخبرية وتجرب النظريات وتجري عمليات كيميائية مثل التقطير و التبخير و الصهر.

ومن أشهر مؤلفات جابر بن حيان في علم الكيمياء كتاب "السموم ودفع مضارها" وكتاب "الخواص" كما أن له الكثير من الرسائل في الكيمياء وقد ترجمت معظم كتبه إلى اللاتينية في القرن الثاني عشر الميلادي مما ساعد على تكوين قاعدة علمية قامت عليها نهضة الكيمياء الحديثة.

ثم جاء يعقوب بن اسحق الكندي (ت260 هـ /873م) الذي عارض بشدة مزاعم تحويل المعادن الخسيسة إلى نفيسة، و ألف عدة رسائل في الكيمياء وفي أنواع العطور وحضر أنواعا من الحديد الفولاذ بأسلوب المزج والصهر وغير ذلك مما يستخدم في صناعة السيوف.

ويليه أبو بكر محمد بن زكريا الرازي (ت311هـ/923م) الذي كانت له إسهامات بارزة في علم الكيمياء وابتعد عن الغموض والإيهام وصنف ما يزيد على 220 مصنفا في الكيمياء والطب ومن أشهر مؤلفاته الكيمائية "سر الأسرار" وهو من أوائل من طبقوا معلوماتهم الكيمائية في ميدان الطب والمعالجة ، وكان أول من أدخل الزئبق في المراهم.

ظهر المجريطى (ت950 هـ/1007) الذي تأثر بالعالم الجليل ابن حيان وطور علم الكيمياء وصنف فيه كتاب "رتبة الحكماء" الذي يعتبر من أهم مصادر الكيمياء حتى نهاية القرن السادس عشر و له أيضا كتاب "غاية الحكيم في الكيمياء".

ومما يدل على أثر المسلمين في هذا العلم وجود الكثير من المصطلحات العلمية والتي هي من أصل عربي ما زالت تستعمل حتى الآن

كما هو موضح في الجدول التالي (1-1)

الإكسير	El exir	الكيمياء	Chemistry	القلويات	Alkali
الإنبيق	Alembic	البورق	Borax	القلي	Kalium
المملغم	Amalgam	الصودا	Soda	الكحول	Alcohol
النيلة	Anilin	الكافور	Camphor	الزعفران	Safron
النطرون	Natron	السيمياء	Alchemy	الطلق	Talc

جدول (1-1)

ومن أهم الاختراعات العربية في علم الكيمياء التي كانت ذات فائدة كبيرة في الصناعة ملح البارود وصناعة الورق من القطن والكتان وتعد صناعة الورق من أهم الاختراعات الحضارية في تاريخ البشرية.

يعتبر أبو موسى جعفر الكوفي وابن سينا من مشاهير علم الكيمياء وقد برع ابن سينا في علم تحضير العقاقير الطبية ومن هنا نرى دور العرب والمسلمين على تأسيس وتطوير علم الكيمياء.

إجراءات الأمان الواجب إتباعها في مختبر الكيمياء:

علم الكيمياء علم مختبري له وجهان وجه مفيد يقدم لنا الكثير من المواد الضرورية للصناعة والعلاج ووجه آخر خطير جدا يتمثل في كيفية الحصول على المواد الكيميائية وكيفية التعامل معها في أماكن خاصة تسمى مختبرات الكيمياء ولدخول المختبرات الكيميائية والعمل بها دون التعرض لمخاطرها لما تحويه من مواد حارقة أو أخرى سامة يجب إتباع بعض التعليمات الهامة والأساسية حرصاً على السلامة ومن هذه التعليمات: التأكد من صلاحية وسائل إطفاء الحريق و بأنها تعمل جيداً.

عدم تناول المأكولات و المشروبات داخل المختبرات.

التأكد من خلو الممرات بين موائد العمل من الكراسي والحقائب لتجنب التعثر بها أثناء العمل أو في أوقات الخطر عند الخروج من المختبر.

التأكد من صلاحية أبواب المختبرات و أبواب الطوارئ.

يجب غلق الأدراج و الدواليب بعد الاستعمال مباشرة.

قبل البدء بإجراء التجارب يجب ارتداء معطف أبيض خاص بالمختبر لحماية الملابس وجمع الشعر خلف الرأس لتجنب ملامسة النار أو المواد الكيميائية.

لحماية العينين يجب ارتداء النظارات الخاصة لحماية العين من المواد المتطايرة في التجارب الخطيرة.

عند التعامل مع المواد السامة أو الملونة أو المسببة للحساسية يجب استعمال القفازات البلاستيكية الخاصة بالمختبر.

عدم لمس أو شم أو تذوق أي من المواد الموجودة في المختبر.

10- الحرص على قراءة الملصقات الموجودة على عبوات المواد الكيميائية التي توضح خطورة تلك المواد فبعض المواد حارقه وأخرى مسرطنة وبعضها سريع الاشتعال أو بالغ السمية.

لذا فإنه يجب على الطلاب التعامل مع المواد الكيميائية بحرص شديد وطبقاً لقواعد السلامة والأمان والشكل (1-1) توضح بعض الإشارات التحذيرية للمواد الكيميائية الخطيرة.

إشارات الأمن والسلامة في المختبرات LAB. SAFETY SIGNS



شكل (1-1) القياسات والنظام العالمي للوحدات

كما أسلفنا علم الكيمياء علم تجريبي يستعمل القياس وبما أن هذا العلم يتطور وتتسع تطبيقاته كلما زاد تطور الأجهزة التي تعطي قياسات أكثر دقة لذلك يجب معرفة أدوات ووسائل القياس القديمة والحديثة وكيفية التعامل معها.

من وسائل القياس الشائعة:

المسطرة تستخدم لقياس الطول أما الميزان فيستعمل لقياس الكتلة وميزان الحرارة يستخدم لقياس درجات الحرارة كما تستخدم السحاحة والماصة والمخبار المدرج والدورق الحجمي لقياس حجم السوائل.

وفي العادة يعبر عن الكمية المقاسة بواسطة عدد يتألف من رقم أو عدة أرقام وله وحدة مناسبة ولمعرفة أهمية الوحدة دعونا نقول أن زمن المحاضرة 50 دون تحديد لوحدة القياس يصبح ذلك الرقم مبهماً ولا يعني شيئاً في حين إذا قلنا أن المحاضرة تستغرق 50 دقيقة يزول اللبس ويصبح الأمر واضحاً وهكذا في الكيمياء حيث يكون استخدام الوحدات أساسياً للتعبير عن أي قياس دقيق لذلك سنتعرف فيما يلي على بعض وحدات القياس.

وحدات القياس :

يوجد نظامين لوحدات القياس النظام الإنجليزي والنظام المتري، استخدم النظام المتري منذ زمن بعيد في العلوم وذلك بعد تطويره في فرنسا في القرن الثامن عشر الميلادي وفي سنة 1960م تم تطوير هذا النظام وأصبح يعرف باسم النظام العالمي للوحدات ويشار له بالرمز SI (International System Of Units) ويحتوي هذا النظام على 7 وحدات أساسية موضحة بالجدول (2-1)

ويمكن اشتقاق الكثير من الوحدات من الوحدات الأساسية ويظهر الجدول (1-3) بعض الوحدات المشتقة التي تحتاج إلى بادئات خاصة (prefix) للحصول على مقادير صغيرة أو كبيرة والجدول (1-4) يستعرض بعض هذه البادئات .

الكمية	الوحدة	رمز الوحدة	تعريف
الطول	متر	m	مسافة تساوي 1651763.73 مرة طول موجة تنتشر في الفراغ لإشعاع مناسب لانتقال ذرة الكريبتون 86 من المستوى الثاني للطاقة إلى المستوى الخامس
الكتلة	كيلوجرام	Kg	كتلة النموذج الدولي للكيلوجرام
الزمن	ثانية	s	مدة زمنية تساوي دور الإشعاع المنبعث أثناء انتقال ذرة السيزيوم 133 من حالتها الأساسية إلى أقرب مستوى طاقة.
شدة التيار الكهربائي	أمبير	A	شدة التيار الكهربائي المار في موصلين مستقيمين و متوازيين مقطعهما دائري ومهمل بالنسبة لطولهما و تفصل بينهما مسافة مترواحد والذي يحدث في الفراغ قوة شدتها 2×10^{-7} نيوتن في المتر الواحد من الطول.

درجة الحرارة	كلفن	K	جزء من 1/273 درجة حرارة حيث تتواجد الحالات الثلاث للماء في آن واحد وفق السلم الدولي لدرجة الحرارة.
كمية المادة	مول	Mol	كمية المادة لمجموعة تحتوي على عدد من المكونات الأساسية يساوي عدد الذرات الموجودة في 12 جرام من الكربون 12
شدة ضوئية	كانديلا	Cd	الشدة الضوئية لشعاع وارد عمودياً على مساحة قدرها 600000/1 متر مربع من جسم أسود عند درجة حرارة تساوي درجة تجمد البلاتين و ضغط يساوي 101315 باسكال.

جدول (2-1) الوحدات الرئيسية في النظام العالمي.

الوحدات المشتقة:

الوحدة المشتقة هي الوحدة التي تتكون من حاصل ضرب أو قسمة وحدتين أو أكثر متشابهتين أو مختلفتين من الوحدات الأساسية.

يمكن استخدام وحدات النظام العالمي في اشتقاق العديد من وحدات القياس الأخرى فمثلاً وحدة الحجم تعتبر وحدة مشتقة لأن الحجم يساوي مكعب الطول ولذا هي المتر المكعب (متر x متر x متر) وللحجم وحدات أخرى مثل السنتيمتر المكعب والديسيمتر المكعب و اللتر. وحدة السرعة أيضاً من الوحدات المشتقة وتعرف السرعة بأنها التغير في المسافة بالنسبة للزمن و بهذا تكون وحدة السرعة هي متر/ثانية ويخلص الجدول التالي الوحدات المشتقة لمجموعة من الكميات المختلفة:

الكمية	الوحدة	الرمز	تعريف الوحدة
السرعة (velocity) v	م/ث	m/s	هو مقدار المسافة التي يقطعها الجسم المتحرك بالنسبة لوحدة الزمن .
القوة (force) F	النيوتن	N	النيوتن هو مقدار القوة التي تحرك جسمًا صلباً كتلته كيلوجرام واحد بتسارع قيمته 1m/s^2 .
الشغل (work) W	الجول	J	الجول هو قيمة الشغل الذي تبذله قوة مقدارها نيوتن واحد خلال انتقال نقطة تأثيرها بمسافة واحد متر في اتجاه ومنحنى القوة .
الطاقة (energy) E			

الضغط P (pressure)	الباسكال	Pa	الباسكال هو قيمة الضغط الناتج عن التأثير الموزع لقوة ضاغطة مقدارها نيوتن واحد على سطح مساحة متر مربع واحد .
الحجم V(volume)	متر ³	m ³	الحجم هو الطول×العرض×الارتفاع أي مكعب الطول
الكثافة d (density)	جم/سم ³	g/cm ³	كتلة وحدة الحجم للمادة

جدول (3-1) الوحدات المشتقة لمجموعة من الكميات المختلفة

مضاعفات وكسور وحدات القياس :

كما رأينا وحدات القياس الرئيسية تعطي وحدة واحدة للقياس على سبيل المثال وحدة الطول هي المتر ولكن إذا أردنا قياس طول شارع أو قياس محيط الكرة الأرضية لا نستطيع استخدام وحدات صغيرة كالمتر بل نستخدم مضاعفات هذه الوحدة مثل كيلومتر وكذلك نستخدم المضاعفات الكبيرة مثل ميغا وجيجا عند قياس سعة وسرعة أجهزة الحاسوب ، ولقياس وحدات صغيرة فيلزمنا استخدام كسور وحدات القياس فمثلا عند قياس طول موجة ضوئية نستخدم وحدة نانومتر والجدول التالي يستعرض بعض البادئات المستخدمة في القياسات للحصول على مقادير صغيرة أو كبيرة حسب الحاجة.

المقطع	قيمة	المقطع	قيمة	المضاعفات	قيمة
tera(T)	تيرا	1012	deci(d)	ديسي	10-1
giga(G)	جيجا	109	centi(c)	سنتي	10-2
mega(M)	ميغا	106	milli(m)	ميلي	10-3
kilo(k)	كيلو	103	micro(μ)	ميكرو	10-6
hecto (h)	هكتو	102	nano(n)	نانو	10-9
deca(da)	ديكا	10	pico(p)	بيكو	10-12

جدول (4-1) بعض بادئات النظام العالمي للوحدات

بعض التطبيقات على وحدات القياس:

1- الطول و الكتلة Length and mass :

مثال 1:

جسم طوله 350 سم ما طول الجسم بالكيلومتر؟

الحل:

نحول الطول من سم إلى متر ثم نحوله إلى كيلومتر كما يلي:

$$350\text{cm} \times 1\text{m} = 3.50\text{m}$$

100cm

$$3.50\text{m} \times 1\text{km} = 0.0035\text{ km} = 3.5 \times 10^{-3} \text{ km}$$

1000m

2- الحجم volume:

الحجم من الوحدات المشتقة و وحدة الحجم هي متر³ ولكن وحدات حجوم السوائل

التر والمليتر ويساوي لتر 1000سم³ أو 1000 مليلتر:

$$1 \text{ لتر} = 1000 \text{ سم}^3 = 1000 \text{ مليلتر}.$$

مثال 2:

جسم حجمه 0.75 سم³ . احسب حجمه بالملي متر المكعب ؟

الحل:

$$1\text{cm}^3 = 10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 10\text{mm} = 1000\text{mm}^3$$

$$0.75\text{cm}^3 \times 1000\text{mm}^3 = 750\text{mm}^3$$

1cm³

3- الكثافة (density):

الكثافة هي كتلة وحدة الحجم للمادة و الوحدة الشائعة للكثافة جم/ملتر أو جم/سم³ وكثافة الماء في النظام العالمي للوحدات يساوي 1 جم/سم³ أما كثافة الهواء تساوي 0.001 جم/سم³ وذلك عند درجة حرارة 25 درجة مئوية ولصغر كثافة الغازات بالنسبة للسوائل والمعادن فقد أصبحت تقاس بوحدة جم/لتر (g/L).

مثال 3:

عينة من الكحول الإيثيلي كتلتها 76.5 جم و حجمها 96.9 ملتر. احسب كثافة الكحول الإيثيلي؟

الحل:

$$\text{الكثافة} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{الحجم}}$$

الحجم

$$\text{كثافة الكحول الإيثيلي} = 76.5 = 0.789 \text{ جم/ملتر}$$

96.9

مثال 4: جسم يسير بسرعة 45 كم/ساعة , إحسب سرعته بالمتر/ثانية .

الحل:

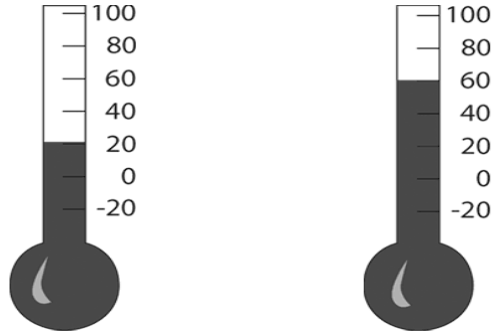
السرعة: 45×1000

60×60

$= 12.5$ م/ث

4- درجة الحرارة:

درجة الحرارة هي مقياس سخونة أو البرودة للجسم وتنتقل الحرارة من الأجسام الأكثر سخونة إلى الأجسام الأكثر برودة وتقاس درجات الحرارة باستخدام أجهزة خاصة تسمى الترمومترات والتي تستفيد من خاصية تمدد السوائل بالحرارة وانكماشها بالبرودة ، ومن أكثر هذه الأجهزة شيوعاً الترمومتر الزئبقي الذي يحتوي على مادة الزئبق .



شكل (1-2) تركيب الترمومتر

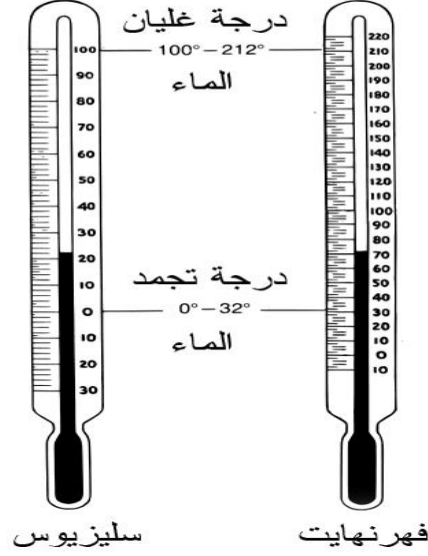
الترمومتر:

تتركب الترمومترات شكل (1-2) من أنبوبة شعرية مغلقة من أحد أطرافها وملتصعة بانتفاخ زجاجي مملوء بالزئبق في الترمومتر الزئبقي أو بالكحول في الترمومتر الكحولي من الطرف الآخر وتقسّم الأنبوبة الشعرية إلى أقسام متساوية تسمى التدرّيج وذلك بوضع الترمومتر في خليط من الماء و الثلج في حالة اتزان لتحديد نقطة تجمد الماء ثم يوضع في الماء المغلي لتحديد نقطة غليان الماء وكل ذلك عند الضغط الجوي القياسي ثم تقسم المسافة بينهما إلى أقسام متساوية حسب نوع التدرّيج والنظام المستخدم. وتستخدم عدة أنظمة لقياس درجة الحرارة من أهمها:

أ- المقياس المئوي:

هو المقياس السلزيوسي نسبة إلى العالم السويدي أندريس سلزيوس عام 1742 والذي إعتبر درجة تجمد الماء النقي 0°C و نقطة غليان الماء النقي 100°C ثم قسم المسافة بينهما إلى مائة قسم - لذلك سمي أيضاً بالمقياس المئوي - وسمى كل قسم درجة

شكل (3-1).



شكل (3-1)

ب- المقياس الفهرنهايتي:

ينسب هذا المقياس إلى للعالم الألماني جابريل فهرنهايت ، نقطة تجمد الماء على هذا المقياس تساوي 32°F أما نقطة غليانه فهي 212°F شكل (3-1) وبذلك نجد أن المسافة بينهما قسمت إلى 180°F درجة فهرنهايتية أي أن 180°F = 100°C و لذلك يمكن تحويل درجة الحرارة من مقياس فهرنهايت إلى سليزيوس أو العكس كما يلي:

للتحويل من سليزيوس إلى فهرنهايت نستخدم العلاقة التالية:

$$^{\circ}\text{F} = 9^{\circ}\text{C} + 32$$

5

وللتحويل من فهرنهايت إلى سليزيوس :

$$^{\circ}\text{C} = 5 (^{\circ}\text{F} - 32)$$

9

ج- مقياس كلفن :

مقياس كلفن هو المقياس المطلق وهو الوحدة الأساسية لقياس درجة الحرارة في النظام العالمي للوحدات (SI) ويرمز لها بالرمز (K) وهو مقياس ذو أهمية كبيرة ويستخدم في المجال العلمي ونلاحظ فيه أن حجم درجة الحرارة الواحدة على مقياس سليزيوس و كلفن متساوي و إذا تغيرت درجة الحرارة بمقدار 1°K فإن هذا يعني تغيرها بمقدار 1°C وعلى هذا المقياس نجد أن نقطتي تجمد و غليان الماء هما 273K و 373K على الترتيب. وللتحويل من الدرجة السليزية إلى الكلفينية نستخدم العلاقة التالية:

$$\text{TK} = \text{TC} + 273$$

مثال 4 :

إذا كانت درجة غليان سائل ما 252.87°C , كم تكون هذه الدرجة على مقياس كلفن و فهرنهايت ؟

الحل:

للتحويل درجة الغليان من °C إلى الكلفن (K) نستخدم العلاقة:

$$TK = TC + 273$$

$$TK = 252.87 + 273 = 525.87K$$

للتحويل من °C إلى °F نستخدم العلاقة:

$$^{\circ}F = 9^{\circ}C + 32$$

5

$$^{\circ}F = 9 (252.87) + 32 = 487.17F$$

5

القياسات و الأرقام المعنوية

Measurment and significant figures

علم الكيمياء بحاجة ماسة إلى الحسابات الدقيقة لتدوين القراءات و المشاهدات التي تحدث في التجارب الكيميائية ، وللتعبير بصورة دقيقة عن مدى صحة ودقة تلك القراءات نحن بحاجة إلى التعرف على الطريقة الصحيحة والمتعارف عليها دولياً لكتابة الأرقام لذلك نحن بحاجة إلى التعريفات التالية:

1- الدقة : Precision

هي قياس مدى تباعد أو تقارب القياسات المختلفة عن الوسط الحسابي لتلك القياسات.
(الوسط الحسابي = مجموع القياسات مقسوم على عددها).

2- الصحة : Accuracy

هي قياس مدى تباعد أو تقارب القياسات المختلفة من القيمة الحقيقية لتلك القياسات.

3- الأرقام المعنوية : Significant figures

دقة القراءات يرتبط ارتباطاً وثيقاً بعدد الأرقام المسجلة عند أخذ القياس وخاصة الأرقام الموجودة على يمين العلامة العشرية كلما زاد عدد تلك الأرقام زادت دقة الجهاز المستخدم .

مثال 5: إذا قيست كتلة عينة من الذهب باستخدام أربع موازين مختلفة وحصلنا على القراءات التالية:

5.2147 , 5.214 , 5.21 , 5.2 .

أي القراءات السابقة الأكثر دقة ؟

الحل :

في كل القياسات يعتبر العدد الأخير (أقصى يمين الرقم) رقم مشكوك في دقته.

أي الأعداد 7 - 4 - 1 - 2 أرقام غير دقيقة.

إذا أردنا اختيار القراءة التي تعبر عن الميزان الأكثر دقة فسوف نختار الرقم ذو الأكثر

أعداداً وهو (أربع أعداد) على يمين العلامة العشرية فتكون 5.2147 وهي عبارة عن

عدد يتكون من خمسة أرقام تسمى الأرقام المعنوية .

ولحساب عدد الأرقام المعنوية في القراءات السابقة :

عدد الأرقام المعنوية في:

$$5.2 = \text{إثنان}$$

$$5.21 = \text{ثلاثة}$$

$$5.214 = \text{أربعة}$$

$$5.2147 = \text{خمسة}$$

مثال 6:

ما عدد الأرقام المعنوية في كل من الأعداد التالية:

$$5.0, 9.00, 8.30, 0.002$$

الحل:

5.0 يحتوي على إثنان

9.00 يحتوي على ثلاثة

8.30 يحتوي على ثلاثة

0.002 يحتوي على واحد

ملاحظة هامة:

من المثل السابق نلاحظ أن الصفر يعد كرقم معنوي فقط إذا تواجد على يمين العدد أو بين أرقامه أما الصفر المتواجد على يسار العدد فلا يعتبر رقم معنوي.

4- الطريقة العلمية لكتابة الأعداد :

هي كتابة العدد مضروباً في الرقم 10 ومرفوعاً إلى قوة سالبة أو موجبة. أي أن القوة السالبة تعني عدد المرات التي قسم فيها العدد على 10 أما القوة الموجبة تعني عدد المرات التي ضرب فيها العدد في 10.

$$100 = 1 \quad 10^{-1} = 0.1$$

$$101 = 1010^{-2} = 0.01$$

$$102 = 100 \quad 10^{-5} = 0.00001$$

$$106 = 100000010^{-6} = 0.000001$$

$$6320 = 6.32 \times 10^3 \quad 0.0065 = 6.5 \times 10^{-3}$$

وضرب الأرقام المرفوعة للقوى (الأسس) سالبة كانت أم موجبة تعني جمع القوى جبرياً
 , أما القسمة فتعني طرح القوى كما توضح الأمثلة :

$$106 \times 10^{-4} = 102$$

$$6.02 \times 10^{23} \times 9.11 \times 10^{-28} = 54.84 \times 10^{-5}$$

$$3.00 \times 10^{10} \times 6.18 \times 10^{18} = 18.54 \times 10^{28}$$

$$6 \times 10^{10} / 2 \times 10^4 = 3 \times 10^6$$

$$18 \times 10^7 / 3 \times 10^{-5} = 6 \times 10^{12}$$

وفي هذه الحالة لا ينظر إلى المضاعفات بل إلى الرقم المصاحب لها فقط عند أخذ الأرقام
 المعنوية.

مثال 7 :

عبر عن الأرقام التالية بالطريقة العلمية ثم احسب الأرقام المعنوية لكل عدد :

$$150000 , 31200 , 0.0023 , 0.000574$$

الحل :

$$150000 = 15 \times 10^4 = 1.5 \times 10^5 \text{ وعدد أرقامه المعنوية } = 2$$

$$31200 = 31.2 \times 10^3 = 3.12 \times 10^4 \text{ وعدد أرقامه المعنوية } = 3$$

$$0.0023 = 23 \times 10^{-4} = 2.3 \times 10^{-3} \text{ وعدد أرقامه المعنوية } = 2$$

$$0.000574 = 5.74 \times 10^{-4} = 57.4 \times 10^{-5} \text{ وعدد أرقامه المعنوية } = 3$$

دراسة المادة

study of matter

تعريف المادة : study of matter

المادة هي أي شيء يشغل حيز من الفراغ وله كتلة .

والكتلة هي مقدار ما يحتويه الجسم من مادة و هي ثابتة لا تتغير بتغير المكان .

الوزن هو ما يعرف بمقدار جذب الأرض للجسم وهو يتغير بتغير المكان لتغير الجاذبية من مكان لآخر .

حالات المادة : state of matter

للمادة ثلاث حالات هي الصلابة و السيولة والحالة الغازية والجدول التالي يوضح خصائص كل حالة:

الصلبة solids	السائلة liquids	الغازية gases
شكلها ثابت،	تأخذ شكل الإناء الذي توضع فيه ،	ليس لها شكل،
حجمها ثابت	لها حجم ثابت.	حجمها غير ثابت.
غير قابلة للضغط.	تضغط ولكن بصعوبة.	تضغط بسهولة.

جدول (5-1) حالات المادة.

ويمكن للمادة أن تغير حالتها من الصلابة إلى السيولة وهو ما يعرف بالذوبان melting أو العكس وهوما يعرف بالتجمد freezing ، ومن حالة السيولة إلى الغازية وهو ما يعرف بالتبخر evaporation أو العكس وهو عملية التكثيف condensation .

خصائص المادة: properties of matter

هي تلك الصفات أو الدلائل التي تميز مادة عن الأخرى وتنقسم إلى نوعين رئيسيين هما الخواص الفيزيائية و الخواص الكيميائية .
الخواص الفيزيائية و التغير الفيزيائي :

(physical properties & physical change)

هي خواص طبيعية خاصة بكل مادة مثل حالة المادة واللون والكثافة و الكتلة و الطول و الحجم والمغناطيسية و درجة التجمد والغليان وهذه الخواص تتغير بتغير الظروف المحيطة بالمادة إلا أن هذا التغير لا يحدث تغير في تركيب المادة الداخلي لذلك يسمى بالتغير الفيزيائي مثل تحول الثلج إلى ماء.

الخواص الكيميائية و التغير الكيميائي:

(chemical properties & chemical change)

هي الخواص المرتبطة بالتفاعلات الكيميائية للمادة مع المواد الأخرى مثل تفاعل الهيدروجين مع الأكسجين ينتج الماء أو تفاعل الهيدروجين مع النيتروجين لإنتاج الأمونيا وفي كلا التفاعلين نجد أن المادة الناتجة مثل الماء في التفاعل الأول تختلف كلياً

وفي خواصها الفيزيائية و الكيميائية عن كل من الأكسجين و الهيدروجين وكذلك الحال في ملح الطعام والذي تختلف خواصه الكيميائية و الفيزيائية كلياً عن مكوناته الأساسية الصوديوم وهو المادة التي تتفاعل بشدة مع الماء وتشتعل بالهواء ولا نستطيع لمسها لفترة قصيرة و المكون الآخر وهو الكلور الذي يسبب ضيق التنفس أما ملح الطعام لونه أبيض ممكن لمسه بأمان و لا تخلو أي من المواد الغذائية منه .

تركيب المادة: composition of matter

تتركب المادة من وحدات صغيرة يمكن عزلها تسمى الجزيئات molecules ، والجزيئات تتكون من وحدات أصغر منها تسمى ذرات atoms.

المادة التي تتكون جزيئاتها من ذرات متماثلة تسمى عناصر elements أما تلك التي تتكون جزيئاتها من ذرات مختلفة تسمى مركبات compounds .

العناصر: Elements

تتكون العناصر من وحدات صغيرة متماثلة تسمى ذرات ، ويبلغ عدد العناصر المعروفة 115 عنصر مرتبة ترتيباً خاصاً في جدول يسمى الجدول الدوري ولكل عنصر رمز خاص يعرف به وهو الحرف الأول من اسمه ويكتب بالأحرف اللاتينية الكبيرة وإذا تشابه عنصران في الحرف الأول من اسمهما يكون رمز العنصر الأحدث اكتشافاً مكون من حرفين الأول حرف كبير والثاني حرف صغير

كما يظهر فيجدول (6-1):

الذرة	الرمز
هيدروجين Hydrogen	H
هيليوم Helium	He
نيتروجين Nitrogen	N
نيون Neon	Ne

جدول (6-1) رمز العنصر.

المركبات : Compounds

تتكون المركبات من اتحاد عنصران أو أكثر بنسب وزنية ثابتة أي إذا تغيرت تلك النسبة يتغير المركب المتكون .

مثال 8:

إذا إتحد الكربون مع الأكسجين بنسبة وزنية 3 : 4 يتكون أول أكسيد الكربون

CO أما إذا كان الإتحاد بنسبة 3 : 8 فيتكون مركب آخر يسمى ثاني أكسيد الكربون CO₂.

وزن الكربون = 12 ، ووزن الأكسجين = 16

C : O

12 : 16

3 : 4

CO₂

12 : 32

3 : 8

ملاحظة:

عدد المركبات المعروفة في الطبيعة حتى الآن عدد كبير جداً وما زال في ازدياد بازدياد الأبحاث العلمية.

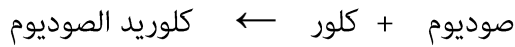
Chemical Reaction: التفاعل الكيميائي

هو اتحاد العناصر مع بعضها أو المركبات مع بعضها أو العناصر مع المركبات لتكوين مركبات جديدة في جو خاص وظروف تختلف باختلاف المكونات والنواتج ويتلخص كل تفاعل في معادلة تسمى المعادلة الكيميائية.

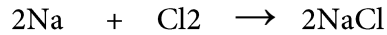
Chemical equation: المعادلة الكيميائية

تتكون المعادلة الكيميائية من طرفين يفصل بينهما سهم أحد الطرفين يسمى المتفاعلات Reactants والآخر يسمى النواتج Products وتعرف النواتج من اتجاه السهم حيث يشير رأس السهم إلى نواتج التفاعل.

مثال 9:



المتفاعلات \longleftarrow النواتج



المخاليط : Mixtures

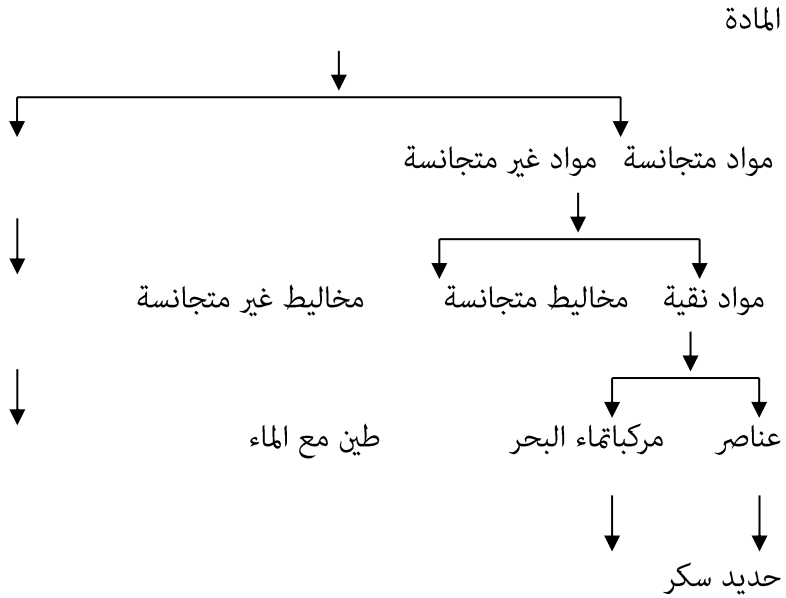
قد تختلط المواد الكيميائية معاً وقد ينتج عن ذلك خليط متجانس Homogeneous أو خليط غير متجانس Heterogeneous .

المخاليط المتجانسة: Homogeneous Mixtures

هي المخاليط التي تكون نسبة محتويات الخليط فيها ثابتة في جميع أنحاء المخلوطة مثل مخلوطة السكر والماء أو مخلوطة الذهب والنحاس (السبائك) أو حتى الهواء.

Heterogeneous Mixtures : المخاليط الغير متجانسة

هي تلك المخاليط التي لا تكون نسبة محتويات الخليط فيها ثابتة في جميع أنحاء المخلوط مثل الرمل والملح أو الزيت والماء.
ويتلخص تصنيف المادة بالشكل التالي :



و الجدول الآتي (7-1) يوضح الفرق بين المخلوط والمركب:

المركب	المخلوط
محتويات الخليط من كل مكون ثابتة في أنحائه.	محتويات الخليط من كل مكون غير ثابتة في أنحائه.
المادة الناتجة تختلف في خواصها اختلافاً كاملاً عن المكونات الأصلية.	كل مكون يحتفظ بخواصه الأصلية.
لا يمكن فصل المكونات بسهولة ولكن بطرق كيميائية معقدة.	يمكن فصل مكوناته بسهولة بطرق فيزيائية بسيطة .

جدول (7-1)

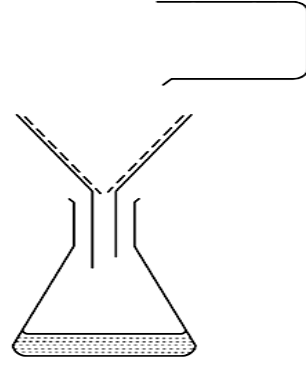
وللفصل بين المخاليط طرق عديدة بعضها بسيط والكثير منها معقد وتجرى

في المختبرات العلمية والمصانع الكبيرة وإليكم بإيجاز بعض هذه الطرق.

بعض طرق فصل المخاليط :

الترشيح: Filtration

تستخدم هذه الطريقة في الفصل بين المكونات التي تختلف في الذوبان، ومثال على ذلك فصل الرمل عن الماء يتم بالترشيح شكل (4-1).



شكل (4-1)

التبخير: Evaporation

يستخدم للتخلص من مذيب للحصول على المادة المذابة فيه، ومثال على ذلك فصل السكر عن الماء و فصل الملح عن الماء.

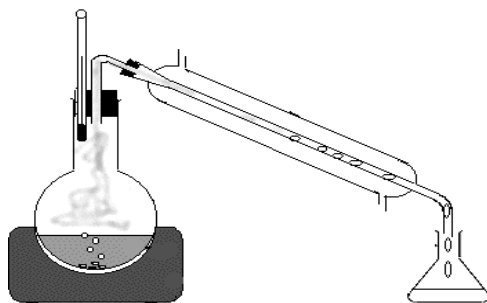
التقطير: Distillation

عملية التقطير تعني التبخير و التكثيف و عادة تستخدم للفصل بين مكونات المخاليط التي تحتوي على مواد غير طيارة (درجة غليانها أعلى من درجة غليان الماء)

وتختلف عن التبخير في إستطاعتنا الحصول على المذيب بتكثيفه بالمكثف ثم جمعه لتبقى المادة الأخرى في دورق التقطير.
ومن أنواع التقطير:

التقطير البسيط : Simple Distillation

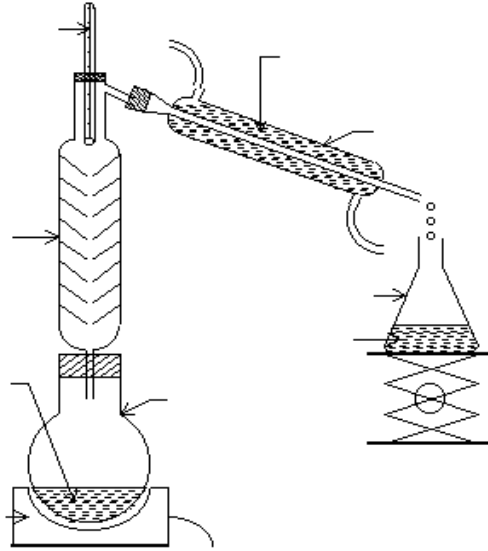
يستخدم للحصول على سائل ذائب في محلول، مثل تقطير الكحول من الماء ، أو فصل البنزين عن الطولوين و يشترط في ذلك اختلاف درجات غليان السوائل المراد فصلها فدرجة غليان الكحول أقل من درجة غليان الماء ودرجة غليان البنزين أقل من درجة غليان الطولوين لذلك يتبخر أولاً السائل الذي له درجة غليان أقل ليدخل المكثف و يتكثف ثم يتحول إلى سائل يسهل جمعه ونستطيع التعرف على انتهاء خروج المادة الأولى في المخلوط بمراقبة درجة حرارة الأبخرة باستخدام ترمومتر أي أن ثبات درجة الحرارة يعني استمرار خروج مادة و تغير درجة الحرارة يعني انتهاء مادة وبداية خروج مادة أخرى وشكل (5-1) يوضح تركيب جهاز التقطير البسيط .



شكل (5-1)

التقطير التجزيئي : Fractional Distillation

يستخدم للفصل بين مادتين أو أكثر تختلف في درجة الغليان، و التقطير التجزيئي هو تكرار الغليان و التكثيف وهو يعتبر أكثر دقة في الفصل من التقطير البسيط و يستخدم بكثرة في الصناعة كما يستخدم في تقطير البترول للحصول على المنتجات المختلفة منه
شكل (1-6).



شكل (1-6)

الفصل الثاني

تعريفات كيميائية

العلم:

بناء منظم من المعرفة يتضمن الحقائق والمفاهيم والقوانين والمبادئ والنظريات العلمية وطريقة منظمة في البحث والتقصي.

علم الكيمياء:

هو العلم الذي يهتم بدراسة تركيب المادة وخواصها والتغيرات التي تطرأ عليها.

العلاقة بين علم الكيمياء و علم البيولوجي:

يسهم علم الكيمياء في فهم التفاعلات الكيميائية التي تتم داخل الكائنات الحية ومنها تفاعلات الهضم والتنفس والبناء الضوئي وغيرها.

الكيمياء الحيوية Biochemistry

يختص بدراسة التركيب الكيميائي لأجزاء الخلية في مختلف الكائنات الحية ، مثل الدهون والكربوهيدرات والبروتينات والأحماض النووية وغيرها.

علم الكيمياء الفيزيائية:

ويختص بدراسة خواص المواد وتركيبها والجسيمات التي تتكون منها هذه المواد مما يسهل على الفيزيائيين القيام بدراستهم.

القياس:

هو مقارنة كمية مجهولة بكمية أخرى من نوعها لمعرفة عدد مرات احتواء الأولي على الثانية.

وحدة القياس:

مقدار محدد من كمية معينة ، معرفة ومعتمدة بموجب القانون ، تستخدم كمعيار لقياس مقدار فعلي لهذه الكمية.

القيمة المرجعية:

هى القيمة التي تعبر عن المعدلات الطبيعية لبعض المواد والمكونات التي توجد في الانسان العادى وتغير قيمتها يعني اصابة الانسان بحالة مرضية ما.

الأس أو الرقم الهيدروجيني:

القياس الذي يحدد تركيز أيونات الهيدروجين H^+ في المحلول ، لتحديد ما إذا كان حمضاً أو قاعدة أو متعادلاً

النانو تكنولوجيا:

هو تكنولوجيا المواد المتناهية في الصغر، ويختص بمعالجة المادة على مقياس النانو لإنتاج نواتج جديدة مفيدة وفريدة في خواصها.

الحجم النانوى الحرج:

هو الحجم الذى تظهر فيه الخواص النانوية الفريدة للمادة ويقع بين (1-100 nm).

كيمياء النانو:

هو احد افرع علوم النانو الذى يتعامل مع التطبيقات الكيميائية للمواد النانوية .

المعادلة الكيميائية:

تعبر المعادلة الكيميائية عن الرموز والصيغ الكيميائية للمواد المتفاعلة والنتيجة من

التفاعل يربط بينهما سهم يعبر عن اتجاه سير التفاعل يحمل شروط هذا التفاعل.

عدد اقوجدرو:

هو عدد ثابت يمثل عدد الذرات أو الجزيئات أو الايونات الموجودة في مول واحد من

المادة ويساوي (6.02×10^{23} ذرة أو جزيء أو أيون).

المعادلة الأيونية:

هي معادلة كيميائية يكتب فيها بعض أو كل المواد المتفاعلة والنتيجة علي هيئة

أيونات.

قانون جاى لوساك:

حجوم الغازات الداخلة في التفاعل والنتيجة منه تكون بنسب محدده.

قانون افوجدرو:

الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة تحتوي على أعداد متساوية من الجزيئات.
الصيغة الأولية:

هي صيغة تعبر عن أبسط نسبة عددية بين ذرات العناصر التي يتكون منها جزيء المركب.
المول:

كتلة الذرة أو الجزيء أو وحدة الصيغة للمادة معبراً عنها بالجرامات والتي تحتوي على عدد افوجادرو من ذرات أو جزيئات أو وحدات الصيغة للمادة.
الصيغة الجزيئية:

هي صيغة رمزية لجزيء العنصر أو المركب أو وحدة الصيغة تعبر عن النوع والعدد الفعلي للذرات أو الأيونات التي يتكون منها هذا الجزيء أو الوحدة.
النتاج النظرى:

هو كمية المادة المحسوبة اعتماداً على معادلة التفاعل.
النتاج الفعلى:

هو كمية المادة التي نحصل عليها عملياً من التفاعل.
المحلول الحقيقى:

هو مخلوط متجانس من مادتين أو أكثر.

السالبية الكهربية:

هي قدرة الذرة علي جذب إلكترونات الرابطة نحوها.

الرابطة القطبية

رابطة تساهمية بين ذرتين مختلفتين في السالبية الكهربية والذرة الأكبر .

سالبية تحمل شحنة جزئية سالبة •- بينما تحمل الأخرى شحنة جزئية موجبة •+.

الجزئيات القطبية:

هي جزئيات التي يكون لها طرف يحمل شحنة موجبة •+ وطرف يحمل شحنة سالبة

جزئية ويتوقف ذلك على قطبية الروابط بها وشكلها الفراغي والزوايا بين هذه

الروابط.

المواد الإلكتروليتية:

هي المواد التي محاليلها او مصهوراتها توصل التيار الكهربى عن طريق حركة الأيونات

الحرّة.

إلكتروليتات قوية:

توصل التيار الكهربى بدرجة كبير ، حيث تكون تامة التأين بمعنى أن جميع جزئياتها

تتفكك إلى أيونات ومن امثلتها.

الكتروليتات ضعيفة:

توصل التيار بدرجة ضعيفة لأنها غير تامة التأين.

اللاإلكتروليتات:

هي المواد التي محاليلها او مصهوراتها لاتوصل التيار الكهربى لعدم وجود أيونات.

الإذابة:

هي عملية تحدث عندما يتفكك المذاب إلى أيونات سالبة وأيونات موجبة أو إلى

جزيئات قطبية منفصلة ، ويحاط كل منهما بجزيئات المذيب.

الذوبانية:

هي كتلة المذاب بالجرام التي تذوب في 100g من المذيب لتكوين محلول مشبع عند

الظروف القياسية.

المحلول الغير مشبع:

هو المحلول الذي يقبل فيه المذيب إضافة كمية أخرى من المذاب خلالها عند درجة

حرارة معينة .

المحلول المشبع:

هو المحلول الذي يحتوي فيه المذيب أقصى كمية من المذاب عند درجة حرارة معينة .

المحلول فوق المشبع:

هو المحلول الذي يقبل مزيد من المادة المذابة مع رفع درجة الحرارة.

المولارية:

عدد المولات المذابة في لتر من المحلول .

المولالية:

عدد مولات المذاب في كيلوجرام واحد من المذيب.

الضغط البخاري:

الضغط الذي يؤثر به البخار علي سطح السائل عندما يكون البخار في حالة اتزان مع

السائل داخل إناء مغلق عند درجة حرارة وضغط ثابتين.

درجة الغليان:

هي درجة الحرارة التي عندها يتساوي الضغط البخاري للسائل مع الضغط الجوي .

الغرويات:

هي مخاليط تحتوي على دقائق يتراوح قطر كل دقيقة منها ما بين قطر دقيقة المحلول

الحقيقي وقطر دقيقة المعلق ، أي تتراوح ما بين (1 : 100 nm) .

حمض أرهينيوس:

هوالمادةالتي تتفكك في الماءوتعطي أيون اواكثرمن أيونات الهيدروجين .

قاعدة أرهينيوس:

هي المادة التي تتفكك في الماء وتعطي أيون او أكثر من ايونات الهيدروكسيد.

حمض برونشتد - لورى:

هو المادة التي تفقد البروتون (H^+ مانح للبروتون).

قاعدة برونشتد - لورى:

هي المادة التي لها القابلية لاستقبال البروتون (مستقبل البروتون).

الحمض المقتزن:

هو المادة الناتجة عندما تكتسب القاعدة بروتوناً.

القاعدة المقتزنة:

هو المادة الناتجة عندما يفقد الحمض بروتوناً.

حمض لويس:

هو المادة التي تستقبل زوج او أكثر من الإلكترونات.

قاعدة لويس:

هي المادة التي تمنح زوج او اكثر من الالكترونات.

الأدلة (الكواشف):

هي عبارة عن احماض او قواعد ضعيفة يتغير لونها بتغير نوع المحلول.

الرقم الهيدروجيني pH :

هو اسلوب للتعبير عن درجة الحموضة او القاعدية للمحاليل بأرقام من 0 الى 14 .
وقد يستخدم لذلك جهاز رقمي أو شريط ورقي.

قانون بقاء الطاقة :

الطاقة في أي تحول كيميائي وفيزيائي لا تفنى و تنشأ من العدم بل تتحول منصوره إلى
اخرى.

النظام المعزول:

هو النظام الذى لا يسمح بانتقال اى من الطاقة أو المادة بين النظام و الوسط المحيط.
النظام المفتوح:

هو النظام الذى يسمح بتبادل كل من المادة و الطاقة بين النظام و الوسط المحيط.
النظام المغلق:

هو النظام الذى يسمح بتبادل الطاقة فقط بين النظام و الوسط المحيط على شكل
حرارة او شغل.

قانون الديناميكا الأول:

الطاقة الكلية لأى نظام معزول تظل ثابتة ، حتى لو تغير النظام من صورة الى أخرى.
درجة الحرارة:

مقياس متوسط طاقة حركة جزيئات المادة , كما تدل على حالة الجسم من حيث السخونة أو البرودة.

السعر:

كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة واحد جرام من الماء النقي درجة واحدة مئوية. الجول

كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة واحد جرام من الماء بمقدار $4,18/1$ مئوية (السعر = 4.184 جول).

الحرارة النوعية:

كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة واحد جرام من المادة درجة واحدة مئوية السعة الحرارية:

كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة الجسم درجة واحدة مئوية المحتوى الحرارى:

هو مجموع الطاقات المختزنة في مول واحد من المادة. قوى فاندرفال:

هى قوى الجذب بين الجزيئات و هى طاقة وضع.

الروابط الهيدروجينية:

هى قوى جذب بين الجزيئات و تعتمد على طبيعة الجزيئات و مدى قطبيتها.

التغير فى المحتوى الحرارى ΔH :

هو الفرق بين مجموع المحتوى الحرارى للمواد الناتجة و مجموع المحتوى الحرارى للمواد المتفاعلة.

المعادلة الكيميائية الحرارية:

هى معادلة كيميائية تتضمن التغير الحرارى المصاحب للفاعل و يمثل فى المعادلة كأحد النواتج أو أحد المتفاعلات .

التفاعلات الطاردة للحرارة:

هى التفاعلات التى ينطلق منها حرارة كأحد نواتج التفاعل الى الوسط المحيط فترتفع درجة حرارة الوسط .

التفاعلات الماصة للحرارة

هى التفاعلات التى يتم فيها إمتصاص حرارة من الوسط المحيط مما يؤدى الى انخفاض درجة حرارة الوسط .

طاقة الرابطة

هى الطاقة اللازمة لكسر الروابط فى مول واحد من المادة . أو الطاقة الناتجة عند تكوين الروابط فى مول واحد من المادة.

الإنتروبى

هو مقياس لدرجة العشوائية فى نظام ما.

الطاقة الحرة:

هى مقدار الطاقة التى يمكن أن تتحول الى شغل عند ضغط و درجة حرارة ثابتين .

حرارة الذوبان:

هى كمية الحرارة المنطلقة أو الممتصة عند ذوبان مول واحد من المذاب فى كمية معينة من المذيب.

ذوبان طارد للحرارة:

ذوبان ترتفع فيه درجة حرارة المحلول.

ذوبان ماص للحرارة:

ذوبان تنخفض فيه درجة حرارة المحلول.

حرارة الذوبان المولارية:

هى مقدار التغير الحرارى الناتج عن ذوبان مول واحد من المذاب لتكوين لتر من المحلول.

حرارة التخفيف:

هى كمية الحرارة المنطلقة أو الممتصة لكل مول من المذاب عند تخفيف المحلول من تركيز أعلى الى تركيز أقل بشرط أن يكون فى حالته القياسية.

حرارة الإحتراق القياسية:

هى كمية الحرارة المنطلقة عند احتراق مول واحد من المادة إحتراقاً تاماً فى وفرة من الأكسجين تحت الظروف القياسية.

حرارة التكوين القياسية

هى كمية الحرارة المنطلقة أو الممتصة عند تكوين مول من المركب من عناصره الأولية بشرط أن تكون هذه العناصر فى حالتها القياسية.

قانون هس (المجموع الجبرى الثابت للحرارة):

حرارة التفاعل مقدار ثابت سواء تم التفاعل على خطوة واحدة أو عدة خطوات. أهمية قانون هس:

حساب التغير فى المحتوى الحرارى لبعض التفاعلات التى لا يمكن قياسها بطريقة مباشرة بإستخدام تفاعلات أخرى.

معاملة المعادلات الكيميائية معاملة جبرية .

النظائر:

ذرات العنصر نفسه تتفق في العدد الذرى (البروتونات) وتختلف في عدد النيوترونات.

الأيزوبارات:

أنوية ذرات عناصر مختلفة لها نفس العدد الكتلى و مختلفة في العدد الذرى .

الأيزوتونات:

ذرات عناصر مختلفة لها نفس عدد النيوترونات و تختلف في العدد الكتلى.

وحدة الكتلة الذرية: (a . m . u)

هى 12/1 من كتلة ذرة واحدة من نظير الكربون C و تساوى 1.66×10^{-27} كجم .

مليون إلكترون فولت " M . e . V " :

مقدار الطاقة الناتجة من تحول وحدة الكتلة الذرية الى طاقة .

القوى النووية:

هى القوى التى تعمل على ترابط النيوكليونات داخل النواة.

طاقة الترابط النووى:

هى الطاقة اللازمة لربط مكونات النواة و التغلب على قوى التنافر بين البروتونات

الموجبة و بعضها او الفرق بين طاقة وضع النيوكليونات الحرة (المتباعدة) و طاقة

وضع النيوكليونات داخل النواة.

العنصر المستقر:

هو العنصر الذى تبقى نواة ذرته ثابتة على مر الزمن وليس له نشاط اشعاعى.

العنصر غير المستقر:

هو العنصر الذى تنحل نواته مع الزمن من خلال نشاط اشعاعى

أو العنصر الذى يزيد فيه عدد النيوترونات عن الحد اللازم لإستقرارها.

النشاط الإشعاعى الطبيعى:

هو تفتت تلقائى لأنوية العناصر المشعة و خروج اشعاعات غير مرئية و هى ألفا و بيتا و جاما.

عمراً لنصف:

هو الزمن الذى يتناقص فيه عدد أنوية العنصر المشع الى نصف عددها الأصلى عن طرق الإنحلال الإشعاعى.

التحول الطبيعى للعناصر:

تغيراً تلقائياً لنواة غير مستقرة متحولة الى نواة أخرى بإنبعاث إشعاع ألفا و إشعاع بيتا. الإنشطار النووى:

انقسام نواة ثقيلة الى نواتين متقاربتين فى الكتلة نتيجة لتفاعل نووى.

شروط حدوث الإنشطار النووى:

وجود قذيفة مناسبة (النيوترونات).

الوقود النووي (مثل يورانيوم 235) القابل للإنشطار و لابد أن يتميز بأن له حجم يسمى الحجم الحرج.

الاندماج النووي:

تفاعل نووي يتم فيه دمج نواتين خفيفتين لتكوين نواة أثقل.

المفاعل النووي:

يتم فيه اجراء التفاعلات النووية للحصول على الطاقة فقط دون حدوث انفجار .

قضبان التحكم:

تصنع من الكاديوم لأن لها خاصية امتصاص النيوترونات ويتم من خلالها التحكم في معدل التفاعل.

الإشعاع المؤين:

هو الإشعاع الذي يحدث تغيرات في تركيب الأنسجة التي تتعرض له مثل اشعة أشعة الفا و بيتا و جاما.

الإشعاع غير المؤين:

هو الإشعاع الذي لا يحدث تغيرات في تركيب الأنسجة التي تتعرض له مثل إشعاعات الراديو المنبعثة من :الهاتف المحمول والميكروويف - الضوء والأشعة تحت الحمراء - الأشعة فوق البنفسجية - أشعة الليزر.

الفصل الثالث

الرموز والعناصر الكيميائية

أسماء ورموز العناصر :

يتطلب التعامل مع المواد الإشارة إليها باسم معين سواء كانت هذه المواد مركبات أو عناصر، لذلك فلا بد أن يكون لكل عنصر اسم معين متفق عليه عالمياً لذلك اتفق على اعتماد اللغة الإنجليزية في تسمية العناصر، أما دلالات هذه الأسماء فهي مختلفة إذا توجد عناصر حملت أسماء مكتشفها وعناصر حملت أسماء دولهم أو كواكب سيارة.

وتوجد مقابل كثير من هذه الأسماء الإنجليزية أسماء عربية.

ولتسهيل الأمر فلا بد من تحديد رموز للعناصر، ولقد اتفق على أخذ الحرف الأول من اسم العنصر باللغة الإنجليزية وبشكله الكبير ليكون رمزاً له وعند وجود أكثر من عنصر يبدأ بنفس الحرف يكون رمز أحدهم الحرف الأول والآخر الحرف الأول يليه حرف آخر من حروف الاسم ويكتب بالشكل الصغير مثل C , Cl , Co.

كما لابد أن نفرق بين العناصر والمركبات ، ويلاحظ وجود إحدى عشر رموز مشتقة من أسماء غير إنجليزية وهي :

W, Sn, Na, Ag, K, Hg, Pb, Fe , Au, Cu, Sb

الأوزان الذرية :

ووجد أن الوزن الذري لذرات العناصر صغيراً جداً لذلك اتفق على أن يكون وزن ذرة الهيدروجين هو الوحدة وهي أخف ذرة ، ثم رأى العلماء اعتماد ذرة الأوكسجين بحيث يعتبر وزنها النسبي يساوي 16 تماماً ومن ثم ينسب إليها الأوزان الذرية لبقية العناصر ، وكان السبب هو أن الأوكسجين هو الذي ينصهر مع أغلب العناصر إضافة إلى أن استخدامه يؤدي إلى الحصول على أوزان ذرية للعناصر أقرب إلى الأعداد الصحيحة وبناء على ذلك أصبح وزن الهيدروجين (1,008) .

اعتماد الكربون :

وأخيراً اعتمد الكربون 12 على أن وزنه الذري 12 تماماً وبالتالي وجد أن وزن الكربون الموجود في الطبيعة (12,0511) ولعنصر الهيدروجين (1.0079) ولعنصر الأوكسجين (15.9994) ويوضح الجدول الدوري الأوزان الذرية لمختلف العناصر اعتماداً على الاتفاق الأخير .

المول :

هو كلمة لاتينية بمعنى مقدار أو كومه . وهو عدد ثابت من الذرات أو الجزيئات الموجود في الوزن الذري الجزيئي معبراً عن الجرامات عنه مادة ما (هو الوزن الجزيئي الجرامي معبراً عنه بالجرامات) .

والمول يحتوي على عدد الفوجادرو من الجزيئات أن أي 2 جرام من تحتوي على هذا العدد من و70 جرام من تحتوي على هذا العدد من وهذا يعرف بعدد اموجادرو NA وإن كان الذي اكتشفه هو لو سمزث.

أمثلة 5، 2

ويعرف الموال على أنه كمية المادة التي تحتوي على عدد من الزمن الذرات يعادل عدد ذرات الكربون الموجودة في كتلة من الكربون 12 تساوي 12 جرام . وحدة الكتلة الذرية :

الوزن الذري للكربون 12 هو 12 أي أنه 12 amu أي وحدة كتلة ذرية تساوي. الوزن الذري والوزن الجزيئي :

مر معنا أن العنصر يوجد على هيئة جزيئات أو ذرات ، ويوجد جزيئات متجانسة الذرات وجزيئات غير متجانسة الذرات كما يوجد جزيئات ثنائية الذرة وثلاثية الذرات وعديدة الذرات .

الكتلة المولية : هي كتلة مول من المادة وهي نفس الوزن الجزيئي ولكن وحدتها هي gram /mol أما الوزن الجزيئي فوحدته amu يرمز لها الرمز M.

عدد المولات :

يمكن معرفة عدد مولات أي مادة وذلك بمعرفة :-
كتلة المادة بوحدة الجرام ويرمز لها غالباً بالرمز m .
الكتلة المولية للمادة أو الوزن الجزيئي ورمزها M
الأولية التجريبية: هي الصفة التي نتعرف عليها بالتحليل .
الجزيئية: هي إحدى مضاعفات الصيغة الأولية .
البنائية: هي كيفية ارتباط الذرات بعضها مع بعض وتعرف من خواص المركب وأطيافه
الصيغ الكيميائية :
يقصد بالصيغ الكيميائية الطريقة التي يعبر بواسطتها عن تركيب جزيئات المادة
ونتطلب معرفة الصيغ :-
معرفة النسب المئوية الذرية لكل عنصر في المركب ويبين هذا التحليل الكيميائي .
معرفة الوزن الذري للعناصر من الجدول الدوري للعناصر مثال الماء .
نفرض أن كتلة الماء M_w كتلة الهيدروجين M_h ، كتلة الأوكسجين، M_o ومن التحليل
يتضح أن من الجدول الدوري ومن الهيدروجين الذري 1
من الجدول الدوري ومن الأوكسجين الذري 16 .
ويمكن كتابة الصيغ الكيميائية بمعرفة تكافؤ كل عنصر داخل في المركب وعدد الأكسدة
لهذا العنصر (أو المجموعة) ويمكن معرفة التكافؤ وعدد الأكسدة من الترتيب
الإلكتروني للعناصر أما المجموعات فيفضل حفظ تكافؤها نظراً لتعقيدها .

التكافؤ :

عدد ذرات الهيدروجين أو ما يقوم مقامها أو يحل محلها التي تتحد مع ذرة واحدة من العنصر .

فمثلاً :

تتحد ذرة كلور مع ذرة هيدروجين فيقال أن الكلور أحادي التكافؤ.
وتتحد ذرة أوكسجين مع ذرتين هيدروجين فيقال أن الأوكسجين ثنائي التكافؤ .
وتتحد ذرة كربون مع ذرتين أكسجين فيقال أن الكربون رباعي التكافؤ .
وفيما يلي جدول يبين بعض تكافؤات العناصر :

أحادية	هيدروجين H كلوريد ، بورم Br ، يود ، صوديوم Na بوتاسيوم K فضة Ag ، فلور F ، نحاس ، (ون) Cu زئبق Hg
ثنائية	أكسجين O ، كبريت Cs ، كالسيوم Ca ، باريوم Ba ، مغنسيوم Mg منجنيز Mn ، رصاص Pl ، حديدوز Fe ، نحاسيك Cu زئبقيك Hg
ثلاثية	فوسفور P ، نيتروجين N ، ألومنيوم Al ، كروم Cr ، حديديك Fe
رباعية	كربون C ، كبريت S ، سليكون Si
خماسية	فوسفور P ، نيتروجين N
سداسية	كبريت S

المجموعات الذرية :

إذا سمعت باسم كربونات الصوديوم أو نترات فهل يوجد عنصراً اسمه كربونات أو نترات أو كبريتات في الحقيقة أن هذه الأسماء أسماء لمجموعات ذرية توجد في المركبات الكيميائية ولا توجد منفردة في الطبيعة والمجموعات الذرية هي مجموعة ذرات العناصر مرتبطة مع بعضها وتعمل عمل الذرة الواحدة أي تدخل في التفاعلات الكيميائية .

وفيما يلي أهم المجموعات الذرية وصيغها وتكافؤها :-

كيف تكتب الصيغ :

لابد من معرفة رموز العناصر والمجموعات الذرية وتكافؤاتها:-

مركب يتكون من عنصرين ما يوضع تكافؤ العنصر الأول تحت الثاني والعكس.

إذا كان العنصرين متماثلين في التكافؤ فإن المركب يتكون من ذرة من الأول وذرة من الثاني .

مركب يتكون من عنصر ومجموعة ذرية متساويان في التكافؤ.

عندما يختلف التكافؤ يوضع تكافؤ المجموعة تحت العنصر وتوضح المجموعة بين

قوسين ويوضع تكافؤ العنصر تحت المجموعة .

كتابة المعادلات الكيميائية :

لابد من معرفة المواد المتفاعلة والنتيجة ورموز العناصر وجميع المركبات .

مثال: هيدروجين + أوكسجين ماء ←

المبادئ الأساسية للعمل في مختبرات الكيمياء

إن إحدى المبادئ الأساسية للعمل في مختبرات الكيمياء ، هو:

* أن يعمل كل طالب منفرد؛ فكل طالب هو كيان قائم بذاته، يتحمل مسئولية عمله ويثاب عليه أو يعاقب.

* يمكن تقسيم العمل إلى مجموعات متعاونة تتعود على العمل التعاوني المشترك و تحل مشكلة الأدوات والمعامل.

* والمسؤولون في المختبر هم الأشخاص الذين بمقدرتهم تقديم المساعدة في حالة الحاجة لها وليس الطالب المجاور .

وبشكل عام وحتى تتحقق الفائدة من العمل في المختبر، يجب الانتباه إلى ما يلي :
يجب دراسة العمل المخبري المقرر وفهمه قبل القدوم إلى المختبر ، ومن ذلك فهم المبادئ النظرية للتجربة، وطريقة عملها، وكذلك الإجابة على الأسئلة التي لا تتطلب الإجابة عليها إجراء التجربة .

من المهم أن يعرف الطلبة جميع احتياجات الأمن والسلامة في العمل المخبري، وهذا ما سنتعلمه في الأسبوع الأول.

إن الاستخدام الصحيح للأدوات المخبرية هو أحد أسباب نجاح العمل المخبري وهذا هو موضوع تجربة المختبر الثانية، وفي العادة يتولى مشرفو المختبر توضيح ذلك في حينه. يجب تدوين المشاهدات والنتائج بدقة وكما تراها في كل التجارب أولاً بأول، وتسجيل الملاحظات وإجراء الحسابات والإجابة على الأسئلة حسب ترتيب ورودها .

ويجب التأكيد على حقيقة أن العمل في المختبر ليس عملاً يدوياً وحسب، وليس عملاً ذهنياً صرفاً، وإنما هو مزيج من العمل اليدوي والذهني، وإذا لم يكن الأمر كذلك ، فلا يمكن تحقيق أي من أهداف العمل في المختبر. احتياطات السلامة في المختبر :

يتضمن العمل في المختبر التعامل مع العديد من الأدوات الزجاجية والمواد الكيميائية وبعض هذه المواد قد يكون خطراً إذا أسيء استعماله ومعرفة الطالب لما يقوم به، وبالانتباه لاحتياطات السلامة، واتباع إرشادات المشرفين، فإن المختبر يصبح مكاناً آمناً للعمل والتعلم.

بعض احتياطات السلامة:

استخدام النظارات الواقية إذا توافرت والنظارات الطبية قد تفي بهذا الغرض . لحماية الملابس والجسم ينصح الطالب باستعمال معطف المختبر الخاص طيلة وجوده في المختبر.

على كل طالب معرفة أماكن أدوات إطفاء الحريق وطريقة استعمالها بشكل صحيح ،
وأماكن غسل العينين والجسم في حالة تلوثها بالمواد الكيميائية.
في حالة إصابة الجسم بأي من الحوامض أو القواعد أو غيرها من المواد الكيميائية
يجب غسل مكان الإصابة بالماء البارد مباشرة ثم طلب المساعدة من مشرف المختبر .

يمنع منعاً باتاً الأكل والشرب في المختبر لأن كميات صغيرة جداً من بعض المواد
الكيميائية قد تكون سامة جد وهي مميتة أحياناً .
يمنع القيام بأيّة تجارب خارج أوقات المختبر. ولا يسمح بالعمل في أي حال إذا لم يكن
أحد من مشرفي المختبر موجوداً .

لا تقم بإجراء أية تجربة لم تطلب منك، إذ أن بعض المواد الكيميائية البسيطة قد تؤدي
إلى انفجارات أو حرائق إذا سيء استعمالها أو إذا خلطت مع بعضها.
لا تستنشق الغازات مباشرة إلا إذا طلب منك ذلك مباشرة، فبعض الغازات سامة جداً
وكذلك يمنع تذوق أية مادة كيميائية إلا إذا طلب منك ذلك فمعظم الموارد الكيميائية
سامة.

يجب الانتباه عند خلط السوائل وخاصة الحوامض مع الماء.
يجب عدم تسخين المواد القابلة للاشتعال كالكحول والأسيتون باستعمال اللهب مباشرة
بل باستعمال حمام مائي وفي هذه الحالة يجب اتخاذ الاحتياطات اللازمة لتجنب
اشتعال هذه المواد .

وكذلك يجب الحذر عند تسخين السوائل لتجنب غليان السائل وتكون بخاره مما قد
يؤدي إلى وصول السائل للوجه ولبقية الجسم.
يجب اتخاذ الاحتياطات عند استخدام الأدوات الزجاجية وخاصة عند استعمال
الأنابيب الزجاجية لتجنب الجروح الناتجة عن سوء استعمالها وخاصة في حالة تكسر
الزجاج.

بعض التعليمات العامة في المختبر:

كما ذكرنا سابقا فإن التحضير المسبق ضروري لنجاح العمل في المختبر ولا بد من
استيعاب المبادئ العامة للتجربة قبل البدء بإجرائها.
إن المحافظة على نظافة مكان العمل ضرورية لإنتاج العمل في المختبر لذا يجب إبقاء
سطح طاولة المختبر نظيفاً دائماً ويجب التأكد من ذلك قبل مغادرة المختبر ويجب
كذلك إعادة جميع المواد الكيميائية إلى أماكنها الأصلية بعد الانتهاء من استعمالها كما
يجب إلقاء جميع النفايات الصلبة في صندوق المهملات

وتجنب إلقاء عيدان الثقاب والورق وقطع الزجاج المكسور في المغاسل اما المحاليل والسوائل المختلطة في الماء فإن التخلص منها يكون بسكبها في المغاسل واتباع بكمية وافرة من الماء إذا لم تكن هذه المواد خطرة على البيئة أما في حالة المواد الخطرة أو المواد غير الذاتية في الماء فيجب تجميعها في أوعية خاصة بها لذا يجب الانتباه إلى تعليمات حول ذلك .

يجب غسل جميع الأدوات بالصابون والماء العادي ثم شطفها بالماء المقطر قبل مغادرة المختبر حتى تكون جاهزة لمجموعة المختبر التالية .

تذكر أن القوارير المحتوية على المواد الكيميائية التي تجدها على الرف أمامك هي لاستعمال جميع الطلبة المشاركين لك في الطاولة لذلك يجب عدم ترك هذه القوارير أمامك بل يجب أخذ الكمية المطلوبة وإعادة هذه القوارير مباشرة إلى مكانها الأصلي على الرف كما يجب عدم إعادة المواد الكيميائية الفائضة عن الحاجة إلى القوارير الأصلية في أي حال من الأحوال لأن هذا يؤدي إلى تلوث جميع محتويات هذه القوارير ويجب استشارة مشرف المختبر في كيفية التخلص منها .

تأكد من الأسماء المكتوبة على الأوعية المحتوية على المواد الكيميائية قبل استعمالها لأن استخدام مادة كيميائية غير تلك المطلوبه لا يؤدي إلى عدم نجاح التجربة فحسب بل قد يؤدي إلى بعض المخاطر كذلك .لا تدخل القطارة أو الماصة إلى الأوعية الزجاجية المحتوية على المحاليل أو المواد السائلة ويمكن نقل قسم من المحلول أو المادة السائلة إلى دورق أو كأس وبعد ذلك يمكن نقل المادة المطلوبة باستخدام القطارة أو الماصة . لا تضع سدادات الأوعية الزجاجية على سطح الطاولة لأن هذا قد يؤدي إلى تلوث المواد الموجودة في تلك الأوعية .

قبل القدوم إلى المختبر يجب على الطالب عمل ما يلي :

- 1- اصطحاب كتاب التجارب أو أية مراجع تتعلق بالتجربة .
- 2- قراءة التجربة بتمعن .
- 3- إحضار المواد التالية إلى المختبر :منشفة صغيرة لليد، إسفنجة، مسحوق صابون أو صابون سائل، معطف مختبر، نظارة واقية، قفاز مطاطي.

التجربة رقم: (1)

عنوان التجربة : تفاعلات الأيونات الفلزية للسلسلة الإنتقالية الأولى:

Reactions of the Metal Ions of the First Transition Series

الهدف من التجربة :

يتوقع بعد انتهاء التجربة ان يكون الطالب قادراً على :

تعريف العناصر الإنتقالية. والتمييز بينها وبين العناصر الغير انتقالية .

إعطاء فكرة عن كيمياء الأيونات الفلزية للسلسلة الانتقالية الأولى من خلال إجراء

بعض التفاعلات لهذه الأيونات مع مجموعة من الكواشف.

أن يفسر سهولة أكسدة أيون حديد II الى أيون حديد III وصعوبة ذلك في أيون المنجنيز.

أن يحدد حالات التأكسد للعناصر.

كما أنها تنمي لدى الطالب مهارة الملاحظة والتفكير .

تحتل العناصر الانتقالية المنطقة الوسطى في الجدول الدوري بين عناصر تحت المستوى

(S) وعناصر تحت المستوى (p) و تعتبر العناصر الانتقالية من أكثر العناصر استخداما

في حياتنا اليومية .

العنصر الانتقالي: هو العنصر الذي يقابله ملئ المستوى الفرعي (d أو f) ويكون غير

مشبع بالإلكترونات سواء بحالته الذرية أو في مركباته.

وتنقسم العناصر الانتقالية إلى قسمين رئيسيين:

1 - العناصر الانتقالية الرئيسية أو عناصر تحت المستوى (d)

2 - العناصر الانتقالية الداخلية. أو عناصر تحت المستوى (f)

وكما أمكن تقسيم عناصر تحت المستوى d إلى مجموعات رأسية أمكن أيضاً تقسيمها إلى ثلاث سلاسل :

1- السلسلة الانتقالية الأولى:

حيث أنه في هذه السلسلة بزيادة العدد الذري يتتابع فيها امتلاء تحت المستوى 3d وتقع في الدورة الرابعة بعد الكالسيوم وتشمل عشرة عناصر تبدأ بالسكانديوم وتنتهي بعنصر الخارصين.

2- السلسلة الانتقالية الثانية:

بزيادة العدد الذري يتتابع فيها امتلاء تحت المستوى 4d وتقع الدورة الخامسة وتشمل عشرة عناصر تبدأ بعنصر الأيتريوم و تنتهي بعنصر الكاديوم.

3- السلسلة الانتقالية الثالثة:

وفيها بزيادة العدد الذري يتتابع امتلاء تحت المستوى 5d و تقع بالدورة السادسة وتشمل عشرة عناصر تبدأ باللانثانيوم وتنتهي بالزئبق .

ونظراً لامتلاكها المدار d فإنها تتميز بتكوين العديد من المترابكات (المعقدات).
ملاحظة:

سيتم إجراء هذه التجربة خلال أسبوعين الجزء الأول منها حالياً والجزء الثاني في الأسبوع القادم. بحيث يتضمن الجزء الأول على محاليل الأملاح المائية للأربعة الأيونات الأولى من الجدول التالي :

متطلبات التجربة: Requirements

1 - المواد الكيميائية :

أ - محاليل مائية لأملح الأيونات التالية :

Mn(II)	Ti(IV)	Ni(II)
Fe(II)	V(V)	Cu(II)
Cr(III)	Co(II)	Zn(II)

ب - الكواشف التالية :

- محلول هيدروكسيد الصوديوم 10% NaOH.

- محلول مائي لـ NH_3 20%.

- حمض هيدروكلوريك مركز (Conc - HCl) .

- حمض كبريتيك مخفف (dill - H_2SO_4) .

- محلول فوق اكسيد الهيدروجين 3% H_2O_2 .

2- الأجهزة والأدوات:

- أنبوبة اختبار عدد 9 مع لواصق .

- ماسك أنبوبة اختبار.

- مصباح لهب بنزين.

- ورق دوار الشمس (حمراء - زرقاء).

تحذير :

يجب التعامل بحذر مع الأحماض المركزة وكذلك عند تسخين المحلول في الأنبوبة لا تدع فوهتها باتجاه زميلك.

احتياطات الأمان :

1- هيدروكسيد الصوديوم 10% NaOH : مادة هيدروكسيد الصوديوم عبارة عن حبيبات ذات لون أبيض في الحالة النقية . ومحلولها المخفف شفاف. وهي من المواد الضارة والآكلة . وتسبب الحروق عندما تكون مركزة. لذا ينبغي التعامل معها بحذر , وارتداء القفازات ونظارة العين للوقاية .

2 - محلول مائي لـ NH_3 20% : تعتبر الأمونيا غير المائية (المركزة) مسببة لالتهابات الجلد، والأعين، والأنف والحلق، والجهاز التنفسي. وفي حالة ما يكون التركيز 100 جزء في المليون تتسبب في حدوث إغماء، وإسهال، وعرق، وتوقف التنفس. وفي حالتها المخففة تكون أقل خطورة.

3 - حمض هيدروكلوريك مركز (HCl - Conc) : الحمض المركز من المواد الخطرة ويتسبب في تصاعد أبخرة وغاز كلوريد الهيدروجين والكلور الذي يسبب الاختناق والتهاب القصبة الهوائية. والمحلل المركز منه آكل ومتلف للجلد والملابس . لذا يجب لبس القفازات ولا تسمح له بلامسة الجلد .

3 - حمض كبريتيك مخفف (H₂SO₄ - dill) : عبارة عن سائل شفاف والمركز منه غليظ القوام وهو من المواد الخطرة جداً. لأن المحلول المركز منه آكل ومتلف للجلد والملابس. لذا يجب لبس القفازات ولا تسمح له بلامسة الجلد .

4 - محلول فوق الهيدروجين اكسيد H₂O₂ 3% : المحاليل المركزة من فوق أكسيد الهيدروجين يمكن أن تتسبب في إحداث حروق لو تركت على الجلد .

طريقة العمل : Procedure

سوف تستلم عينات من المحاليل المائية للأيونات المدونة أعلاه حيث يتم إجراء التفاعل بين كل واحدة منها وكل كاشف بحسب الخطوات التالية :

- 1- إضافة 4 قطرات من NaOH لكل أيون مع التسخين .
- 2- إضافة قطرة من المحلول المائي لـ NH₃ 20% لكل أيون مع زيادة معقولة .
- 3- إضافة 5 قطرات من حمض HCl المركز لكل أيون مع التخفيف بالماء.
- 4- إضافة 4 قطرات من حمض H₂SO₄ 2M المخفف لكل أيون ثم أضف بضع قطرات من H₂O₂ 3%.

فكر بأن: كل خطوة من الخطوات السابقة مكونة من جزأين على سبيل المثال :

الخطوة الأولى (1) الجزء الأول منها: هو إضافة 4 قطرات من NaOH لكل أيون .

الجزء الثاني منها : هو التسخين.

الخطوة الثانية (2) الجزء الأول منها : هو إضافة قطرة من المحلول المائي لـ NH_3 لكل أيون.

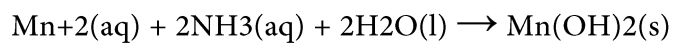
الجزء الثاني منها: هو ملاحظة الإضافة الزائدة من الكاشف... إلخ.

سجل ملاحظاتك في جدول كما بالشكل التالي :

جدول الملاحظات والنتائج: يتم نسخ هذه النماذج وتعبئتها ومن ثم تسليمها لمدرس المقرر.

الأيون	الكاشف المضاف	المشاهدة	الاستنتاج
Mn(II)	NaOH	-1	
		-2	
	NH ₃	-1	
		-2	
	HCl	-1	
		-2	
	H ₂ SO ₄	-1	
	H ₂ O ₂	-2	

من خلال نتائج التجربة في الجدول أكتب بقية معادلات التفاعل كما في المثال التالي:



(pale pink) + 2 $\text{NH}_4^+(\text{aq})$

.....

.....

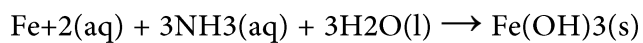
.....

.....

.....

الأيون	الكاشف المضاف	المشاهدة	الاستنتاج
Fe(II)	NaOH	-1	
		-2	
	NH ₃	-1	
		-2	
	HCl	-1	
		-2	
	H ₂ SO ₄	-1	
	H ₂ O ₂	-2	

أكتب بقية معادلات التفاعل كما في المثال التالي:



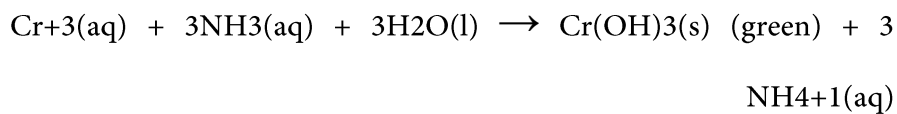
(red-brown) + $\text{NH}_4^+(\text{aq})$

.....

.....

الأيون	الكاشف المضاف	المشاهدة	الاستنتاج
Cr (III)	NaOH	-1	
		-2	
	NH ₃	-1	
		-2	
	HCl	-1	
		-2	
	H ₂ SO ₄	-1	
	H ₂ O ₂	-2	

أكتب بقية :



.....

.....

الأيون	الكاشف المضاف	الملاحظة	الاستنتاج
Ti(IV)	NaOH	-1	
		-2	
	NH ₃	-1	
		-2	
	HCl	-1	
		-2	
	H ₂ SO ₄	-1	
	H ₂ O ₂	-2	

أكتب معادلات التفاعل:

.....

.....

الأيون	الكاشف المضاف	المشاهدة	الاستنتاج
V(V)	NaOH	-1	
		-2	
	NH ₃	-1	
		-2	
	HCl	-1	
		-2	
	H ₂ SO ₄	-1	
	H ₂ O ₂	-2	

أكتب معادلات التفاعل لأيون الفناديوم :

.....

.....

الأيون	الكاشف المضاف	المشاهدة	الاستنتاج
Co(II)	NaOH	-1	
		-2	
	NH ₃	-1	
		-2	
	HCl	-1	
		-2	
	H ₂ SO ₄	-1	
	H ₂ O ₂	-2	

اكتب معادلات التفاعل لأيون الكوبلت :

.....

.....

الأيون	الكاشف المضاف	المشاهدة	الاستنتاج
Zn(II)	NaOH	-1	
		-2	
	NH ₃	-1	
		-2	
	HCl	-1	
		-2	
	H ₂ SO ₄	-1	
	H ₂ O ₂	-2	

اكتب معادلات التفاعل:

.....

.....

.....

الأيون	الكاشف المضاف	المشاهدة	الاستنتاج
Cu(II)	NaOH	-1	
		-2	
	NH ₃	-1	
		-2	
	HCl	-1	
		-2	
	H ₂ SO ₄	-1	
	H ₂ O ₂	-2	

اكتب معادلات التفاعل لأيون النحاس :

.....

.....

.....

الأيون	الكاشف المضاف	المشاهدة	الاستنتاج
Ni(II)	NaOH	-1	
		-2	
	NH ₃	-1	
		-2	
	HCl	-1	
		-2	
	H ₂ SO ₄	-1	
	H ₂ O ₂	-2	

أكتب معادلات التفاعل :

.....

.....

المناقشة : Questions

علل من السهل أكسدة أكسيد الحديد (II) إلى أكسيد الحديد (III) ولا يمكن أكسدة المنجنيز (II) إلى أكسيد المنجنيز (III) .

.....
.....
.....

كيف يمكن الكشف عن الأيونات التالية مع كتابة معادلات التفاعل :

Fe^{+++} و Fe^{++} و Cu^{++}

.....
.....
.....

التجربة رقم : (2)

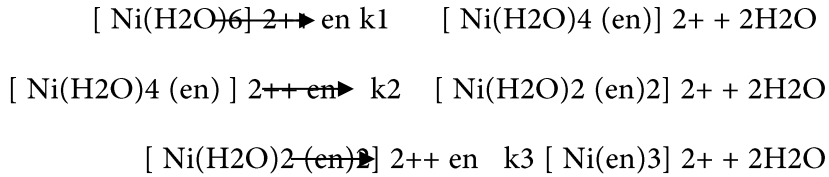
عنوان التجربة : تكوين أيون معقد بطريقة جوب

COMPLEX ION COMPOSITION BY JOB'S METHOD

الهدف من التجربة Aim:

تهدف هذه التجربة الى إكساب الطالب مهارة تحضير بعض المركبات المخلبية التي تتميز بها مجموعة العناصر الانتقالية. وكذلك إعطاء الطالب فكرة عن ثوابت تكوين المعقدات ودورها في ثبات واستقرارية المعقد . بالإضافة الى اكساب الطالب مهارة استخدام الأجهزة الطيفية في تحديد خواص المركبات.

يكون أيون النيكل (Ni (II في المحلول المائي معقدات مع المركب العضوي. 1و2- ثنائي أمينو إيثان والذي يدعى بـ(إيثلين ثنائي الأمين ويرمز له اختصاراً بـ en). 1,2-diaminoethane (ethylenediamine) وهو ليجند ثنائي السن ويرتبط بأيون الذرة المركزية من خلال ذرتي النيتروجين الواهبتين للإلكترونات ليكون حلقة خماسية مستقرة , ويحل محل جزيئين من الماء في المعقدات المتميئة أي انه يعمل كمركب مخلبي وذلك حسب المعادلات التالية :



* الرمز en اختصار لـ

1,2-diaminoethane (ethylenediamine) أكتب الصيغة التركيبية له ؟

* الرموز k_1 و k_2 و k_3 تشير إلى ثوابت تكوين المعقد

والقيم النسبية لـ k_1 و k_2 و k_3 ستحدد الأجزاء النسبية للمعقدات :

1 - إذا كانت $k_1 >>> k_2 >>> k_3$ فإن إضافة الليكاند ستؤدي إلى تكوين [Nien3]

2+

2- إذا كانت $k_1 <<< k_2 <<< k_3$ فإن كل المعقدات الأربعة (أو الثلاثة تعتمد على

القيمة المطلقة للثابت) ستكون مشاركة بكميات ملحوظة عند التوازن, تطبيق طريقة جوب محدودة وتقتصر على الحالات التي يكون فيها مرحلة واحدة فقط هي السائدة

.

وفي هذه الطريقة فإن التركيز المولاري الكلي لأيون النيكل(II) ، بالإضافة إلى

الليكاند يبقى ثابت. والنسبة تختلف من الصفر إلى ما لا نهاية. ففي البداية في المحلول

الخالي من أيون النيكل(II) بمعنى أن (النسبة = صفر) حيث لا يوجد معقد وبالتالي

فإن امتصاصية المحلول لا يكون سببها هو ثنائي أمينو إيثان (diaminoethane) فقط

.

وعندما يزداد تركيز النيكل (II) ستزداد الامتصاصية (نتيجة تكون المعقد) إلى أن تصبح النسبة المولارية للنيكل (II) إلى الليكاند مساوية للنسبة في المعقد. وتبعاً لظروف طريقة جوب بمعنى أن التراكيز المولارية الكلية لكلا الصنفين تكون ثابتة وهذا يمثل أعلى تركيز ممكن للمعقد، حيث أن الزيادة المستمرة لتركيز أيون النيكل (II) (يقابله نقصان مماثل في تركيز الليكاند)، وهذا سيسبب نقصان في الامتصاصية إلى أن يصبح المحلول لا يحتوي على الليكاند (النسبة = مالا نهاية) بمعنى أن المحلول له امتصاصية تعود لأيون النيكل (II) وحده فقط .

عند الرسم البياني للإمتصاصية مقابل نسبة التركيز المولاري لأيون النيكل (II) إلى الليجند سوف تظهر قمة , حيث أن هذه النسبة تشير إلى تكوين المعقد (*).

* see Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry by R. J. Angelici

متطلبات التجربة:

1 - المواد الكيميائية :

- محلول من (0.4 M) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

- محلول ايثيلين ثنائي الأمين (0.4 M)

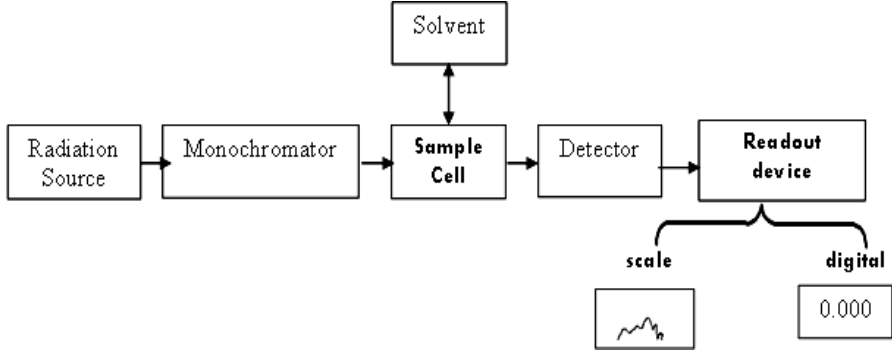
2 - الأدوات والأجهزة :

- دورق قياسي حجم 25 أو 50 مل عدد 9.

- بيكر زجاجي سعة 100 مل.

- جهاز طيف الامتصاص (Spectrophotometer).

- خلية مطياف (Cell).



شكل توضيحي لمكونات جهاز طيف الامتصاص

اشتراطات الأمان :

- 1 - $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: مركبات النيكل تسبب التهاب وتحسس الجلد , وتعد من المواد المسرطنة التي تصيب الرئة والجيوب الأنفية , وينبغي التعامل معها بحذر .
 - 2- محلول إيثيلين ثنائي الأمين : يعتبر من المواد الكابتة للمناعة, وينبغي ارتداء القفاز عند التعامل معه.
- طريقة العمل :

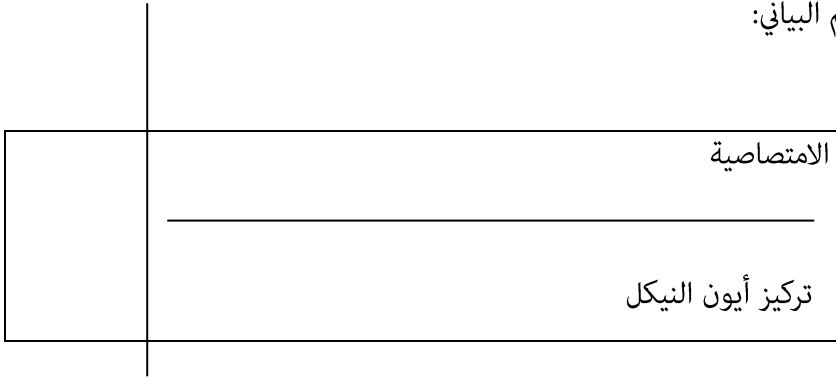
استخدم محاليل من ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.4 M) و إيثيلين ثنائي الأمين (0.4 M) بحيث يكون الحجم الإجمالي للمحاليل المحضرة (10 ml) والتي يكون فيها الكسر المولي للإيثيلين ثنائي الأمين (X) يساوي 0.3 , 0.4 , 0.5 , 0.6 , 0.7 , 0.8 , 0.9 , 0.0 مل.

حدد الامتصاصية لكل محلول عند الأطوال الموجية التالية :

530, 545, 578, 622 and 640 nm

وباستخدام الرسم البياني المناسب للإمتصاصية مقابل نسبة التركيز المولاري لأيون النيكل (II) إلى الليجند سوف تظهر قمة , حيث أن هذه النسبة تشير إلى تكوين المعقد, والتي من خلالها نحصل على الصيغة المحتملة لتحديد العناصر السائدة الموجودة في محاليل النيكل (II) -1,2 ثنائي أمينوإيثان (إيثيلين ثنائي الأمين)

الرسم البياني:



المناقشة :

1 - أكتب الصيغ التركيبية للنتائج الثلاثة المحتملة من تفاعل إيثيلين ثنائي الأمين مع $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

2- ماذا يشبه شكل طيف امتصاص الليجند , إيثيلين ثنائي الأمين في المنطقة المرئية التي استخدمتها في هذه التجربة؟ أشر إلى قمة الامتصاص التي استخدمتها في هذه التجربة للأصناف الخاصة في النظام .

3- ماذا يحدث إذا كانت قيم k_2 و k_3 أكبر من قيمة k_1 ؟ هل بالإمكان استخدام طريقة جوب في هذه الحالة ؟

4- من التغيرات الملحوظة في طيف الامتصاص ومعرفة المعقدات الموجودة في المحاليل ماذا يمكن ان نقول حول القوة النسبية لمجال الليجند en و H_2O ؟

5- عرف الكسر المولي ؟

التجربة رقم : (3)

عنوان التجربة: تحضير أيزومري (سيز, ترانس) لمعقد :

ثنائي أوكزالاتو ثنائي الماء كروم (III) البوتاسيوم .



The synthesis of Isomeric Potassium Dioxalato diaquo Chromate (III)

الهدف من التجربة :

1- تحضير المعقد المذكور أعلاه بصورته الايزوميرية سز , وترانس .

2- أن يفرق الطالب بين الهيئتين سز وترانس بواسطة الاختبار تجريبياً. وكيف يمكنه عزلهما.

وكذلك من خلال كتابة الصيغة التركيبية لهما.

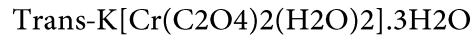
3 - أن يكتسب الطالب مهارة حساب المردود المئوي لنتائج التجربة.

ينتمي الكروم إلى عناصر الفصيلة السادسة (VI B) وله البنية الإلكترونية التالية في غلافه الخارجي $3d^5 4s^1$. ويتميز بقدرته على تكوين العديد من المعقدات, منها المعقد الذي نحن بصدد تحضيره وهو ثنائي أوكزالاتو ثنائي الماء كروم (III) البوتاسيوم.

والذي يتواجد بصورته الأيزوميرية (سز، وترانس)، والذي يرمز له بالصيغة التالية :
Cis- K [Cr (C₂O₄)₂ (H₂O)₂].2H₂O,Trans-K[Cr (C₂O₄)₂ (H₂O)₂]
.3H₂O

والمعقد الناتج سز يكون بشكل مسحوق (بودرة) ذو لون أخضر غامق و عند وضعه
تحت المجهر تجد أنه عبارة عن بلورات لماعة ذات لون أخضر قاتم غير واضحة الشكل
.

تجدر بنا الإشارة إلى أنه قد ينتج لدى أي إضافات زائدة من الماء تشكل بعض بلورات
من الشكل ترانس للمعقد والذي يحمل الصيغة التالية :



ولعزل الشكل سيز عن ترانس في حال وجودهما في حالة توازن في المحلول توضع
بلورات من المعقد على ورقة ترشيح مع بضعة نقاط من محلول النشادر والأيزومر سيز
يشكل محلولاً أخضراً غامقاً ينتشر على ورقة الترشيح ولا تبقى مادة صلبة أما الأيزومر
ترانس فيشكل مادة صلبة بنية تبقى دون ذوبان.

ملاحظة:

هذه التجربة مكونة من جزأين بحيث يتم إجراء الجزء الأول منها حالياً والجزء الثاني في الأسبوع القادم وذلك على النحو التالي:
الجزء الأول من التجربة :

(أ) تحضير الأيزومر - سيز $\text{Cis-K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
متطلبات التجربة أ :

1 - المواد الكيميائية :

- (4g) ثنائي كرومات البوتاسيوم .
- (12g) حمض الأوكزاليك ثنائي التميؤ .
- (20ml) من الكحول الإيثيلي 96% .
- هيدروكسيد أمونيوم مخفف 10% .

2 - الأجهزة والأدوات:

- مضخة ترشيح .
- بودقة تبخير ذات قطر (15 cm) .
- زجاجة ساعة .
- كأس زجاجي بحجم (300ml) .

إشتراطات السلامة والأمان :

1 - ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$: من المواد السامة . والمسببة للتآكل ,
والمؤكسدة وينبغي التعامل معها بحذر.

2 - حمض الأوكزاليك ثنائي التميؤ : من الأحماض الضعيفة ويعتبر من المواد الآمنة .

3- الكحول الإيثيلي 96% :الإيثانول مادة قابلة للإشتعال. ولذلك يجب الابتعاد عن
مصادر النار واللهب عند التعامل معه .

4- هيدروكسيد أمونيوم مخفف 10% :تعتبر الأمونيا غير المائية مسببة لالتهابات
الجلد، والأعين، والأنف والحلق، والجهاز التنفسي. وفي حالة ما يكون التركيز 100 جزء
في المليون تتسبب في حدوث إغماء، وإسهال، وعرق، وتوقف التنفس . وفي حالتها
المخففة تكون أقل خطورة.

طريقة العمل (أ) :

حضر مزيج من بودرة ثنائي كرومات البوتاسيوم (4g) وحمض الأوكزاليك ثنائي التميؤ
(12g) وضع مزيج البودرة في بودقة تبخير ذات قطر (15 cm) .
ضع قطرة واحدة من الماء إلى المزيج تحت ضغط منخفض قليلاً وغطي البودقة
بزجاجة ساعة .

بعد فترة استقرار قصيرة يبدأ التفاعل وبعد لحظات يصبح شديد مع ظهور بخار وغاز ثاني أكسيد الكربون.

تجنب تحول الناتج إلى محلول لمنع حصول التوازن بين مزيج أيزومرات السز والترانس. ناتج هذا التفاعل يكون سائل لزج أرجواني اللون وعند إضافة (20ml) من الكحول إليه مع التحريك المستمر يتحول إلى مادة صلبة.

إذا كان التصلب بطيئاً أرمي السائل (الكحول) واستخدم كمية أخرى من الكحول وكرر العملية إلى أن يتحول الناتج كله إلى مادة صلبة .
رشح, ثم جفف باستخدام المضخة وسجل الناتج.
احتفظ بالناتج ليتم اختبار نقاوته .

اختبار نقاوة الأيزومرات :

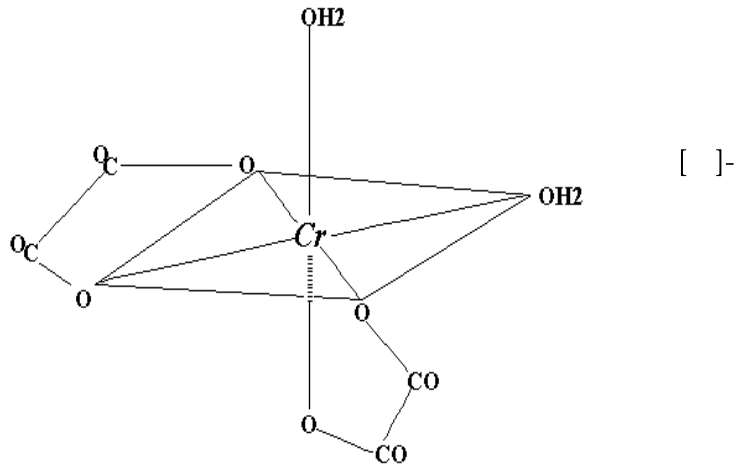
ضع قليلاً من بلورات المعقد (أ) سيز على ورقة الترشيح وأضف إليه قطرات قليلة من المحلول المائي للأمونيا المخففة .

أيزومر سز يكون بسرعة محلول أخضر غامق والذي ينتشر فوق ورقة الترشيح ولا تبقى أي مادة صلبة.

أيزومر الترانس يكون مادة صلبة ذات لون بني فاتح والتي تبقى غير ذائبة .

هذه التغيرات سببها تكوين أيونات سز وترانس لثنائي أوكزالات أيونات الكروم (III) سداسية التميؤ .

والمعقد المدروس سيز له البنية الفراغية التالية :

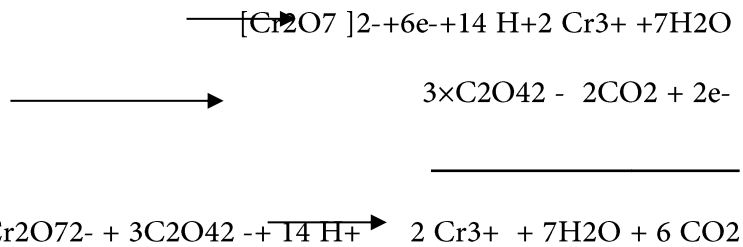


حساب المردود :

بداية نكتب معادلة التفاعل :



و التي يتم موازنتها بطريقة (الأيون - الكترون) كما يلي :





Mwt 246 gm 692 gm

4 gm X gm

X =gm

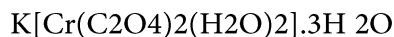
الوزن العملي (The experimental wt) = جم

إذاً : المردود المئوي = (الوزن العملي / الوزن النظري) x 100

..... =

الجزء الثاني من التجربة :

(ب) تحضير ترنس- أيزومر Trans-



متطلبات التجربة :

1 - المواد الكيميائية :

- (12g) من حمض الأوكزاليك ثنائي التميؤ.

- ثنائي كرومات البوتاسيوم (4g).

- إيثانول .

2 - الأجهزة والأدوات :

- مضخة ترشيح .
- بودقة تبخير ذات قطر (15 cm).
- زجاجة ساعة.
- موقد لهب بنزين.
- كأس بحجم (300ml) .
- قمع بوخزر.
- ورق ترشيح .

طريقة العمل (ب) :

أذب (12g) من حمض الأوكزاليك ثنائي التميؤ في أقل كمية من الماء المغلي 6 مل.
ضع الخليط في كأس بحجم (300ml) على الأقل حيث أن التفاعل الناتج شديد.
أضف كميات قليلة من محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم (4g) مذابة في أقل كمية من الماء الساخن، غطي البيكر بزجاجة ساعة خلال فترة التفاعل .
بخر المحلول إلى نصف كميته الأصلية ثم أترك المحلول يتبخر في درجة حرارة الغرفة إلى أن يصبح حجم المحلول ثلث الحجم الأصلي
رشح البلورات ثم اغسلها بالماء البارد والكحول ثم سجل الناتج وأحسب النسبة المئوية بالنسبة للكروم .

لا نتوقع الحصول على نسبة عالية من الناتج بسبب فصل جزء من الناتج.
لاحظ أنه يوجد توازن في المحلول بين أزومرات سز وترانس ولكن الذوبانية الضعيفة
لايزومرات الترانس هي السبب في ترسيبه قبل السز.
تجنب التبخير المفرط، بعبارة أخرى أن الناتج قد يتلوث بأيزومرات السز عند التبخير
المفرط .

التجربة رقم : (4)

عنوان التجربة :

أيزومرات الارتباط: كلوريد نايتريتوبنتا أمين الكوبلت (III) وكلوريد نايترتوبنتا أمين
الكوبلت (III) .

Linkage Isomers: Nitritopentamminecobalt(III) Chloride
and Nitropentammine- cobalt(III) Chloride

الهدف من التجربة :

أن يتعرف الطالب على الخواص الهامة للعناصر التالية :

Co و N و O و Cl .

إضافة الى إكساب الطالب بعض المهارات العلمية والعملية والمتمثلة فيما يلي :
خبرة في التحضير الكلاسيكي المتسلسل للمعقد التناسقي حيث يمكن من استخدام
الليكندات الخاملة والنشطة والتحكم بها من خلال تأثير الترانس.

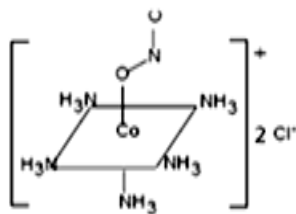
فهم الأيزومرات الترابطية (Linkage Isomers) والسبب الذي يجعلها تسبب تداخلات كثيرة كانت موجودة قبل نظرية ورنر.

خبرة في استخدام طيف الأشعة فوق الحمراء للتفرقة بين الأيزومرات الترابطية.

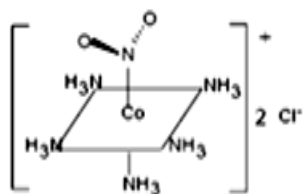
4- استخدام أسلوب المناقشة الجماعية والعمل في إطار مجموعات لتفسير نظرية حزم طيف الأشعة فوق الحمراء في الجزيئات الصغيرة المتناسقة.

هناك أنواع معينة من الأيزومرات لا تستطيع معرفتها بواسطة الطرق التقليدية المستخدمة من قبل جورجسن وورنر من خلال دراستهم الطويلة لنظرية التناسق , وغالباً هذه الأيزومرات يمكن تقديرها فقط من خلال الطرق الطيفية والتركيبية على الرغم من احتوائها على مواقع ارتباط حقيقية. مثال على هذه الظاهرة الربط الأيزوميري لليكاند النترت -NO₂ حيث يمتلك هذا الأيون زوج واحد من الإلكترونات على ذرتي الأوكسجين والنيتروجين ويستطيع التناسق مع الفلزات من خلال هاتين الذرتين .

بالنسبة للفلزات ذات الإعاقة المتوسطة كلا الشكلين التناسقيين قد يكون موجود لنفس الجزء من الفلز والتراكيب لكلا المعقدين المحضرة في هذا المختبر موضحة في الشكل التالي .



Nitrito isomer



Nitro isomer

شكل : توضيحي ثلاثي الأبعاد للأيزومرات الترابطية المحضرة في هذه التجربة
ملاحظة :

تتكون هذه التجربة من ثلاثة أجزاء وسوف يتم إنجازها خلال ثلاث جلسات
مختبرية على مدار ثلاثة أسابيع ذلك حسب التقسيم التالي :
متطلبات التجربة : الجزء الأول تحضير $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$:

1 - المواد الكيميائية :

(8g) من $[\text{CoCl}_2].6\text{H}_2\text{O}$

(25g) من NH_4Cl

(50ml) من الأمونيا المركزة

30% (5ml) من H_2O_2 قطرة قطرة .

ثلاث مرات (75ml) من (12M HCl) .

(100ml) من 3M HCl .

(10ml) من الماء البارد المثلج .

(10ml) أسيتون .

(300ml) من 2M من الأمونيا المائية

2 - الأجهزة والأدوات :

بوتقة تبخير (Evaporating dish)

محرك مغناطيسي .

حمام بخاري .

ساحبة الغازات (دولاب غازات) .

بيكر سعة (250ml) .

بيكر سعة (600ml) ,

كأس سعة (1L)

قمع بخر .

ورق ترشيح .

ثرموميتر .

مجفف زجاجي يحتوي على مادة KOH .

اشتراطات السلامة والأمان :

1- الأمونيا المركزة :

تعتبر الأمونيا غير المائية مسببة لالتهابات الجلد، والأعين، والأنف والحلق، والجهاز التنفسي. وفي حالة ما يكون التركيز 100 جزء في المليون تتسبب في حدوث إغماء، وإسهال، وعرق، وتوقف التنفس . وفي حالتها المخففة تكون اقل خطورة.

2 - H₂O₂: سبق الحديث عن خطورته في التجارب السابقة .

3 - (12M HCl) : سبق الحديث عن خطورته في التجارب السابقة .

4 - أسيتون: من المواد سريعة الاشتعال. ويجب الابتعاد عن اللهب عند استخدامه .

طريقة العمل :

الجزء الأول: تحضير [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ :

1- أذب (8g) من CoCl₂.6H₂O في (10ml) من الماء وأضف هذا المحلول في دورق تبخير يحتوي على (25g) من NH₄Cl في (50ml) من الأمونيا المركزة ويحرك جيداً باستخدام المحرك المغناطيسي .

2-أضف إلى المحلول المخروط حوالي 30% (5ml) من H₂O₂ قطرة قطرة(في هذه النقطة يجب أن يكون لون المحلول بني بلون الشكولاته) .

- 3- بعد إضافة البيروكسيد ضع بودقة التبخير في حمام بخاري في داخل ساحة الغازات ثم سخن مع التحريك بين فترة وأخرى لمدة 15-30 دقيقة مع عدم تجفيف المحلول .
- 4- الخليط سيكون سميكاً وبني اللون، أنقل العجينة إلى بيكر بحجم (250ml) يحتوي على (100ml) من 3M HCl وسخن المحلول مع التحريك لمدة 10 دقائق .
- 5- برد ورشح الراسب باستخدام قمع بخنر وأغسل الراسب ثلاث مرات بـ (10ml) من الماء البارد المثلج وثلاث مرات من الأسيتون (10ml) وجفف جيداً .
- 6- أنقل الراسب (غير النقي) إلى بيكر حجمه (600ml) يحتوي على (300ml) من 2M من الأمونيا المائية ومحرك مغناطيسي كبير .
- 7- سخن المزيج مع التحريك الثابت إلى 50-60 °م (ليس أعلى) وبعد فترة قصيرة من الزمن يذوب جميع الراسب معطياً محلول بلون أحمر غامق والذي يرشح ساخناً (قمع بخنر) من خلال ورقة ترشيح دقيقة .
- 8- انقل المحلول إلى داخل كأس حجمه (1L) وسخنه إلى 50-60 °م وبعد مرور (5) دقائق أضف ثلاث مرات (75ml) من (12M HCl).
- 9- المحلول يجب أن يحرك باستمرار بين فترة وأخرى ويحرك بقوة خاصة عند إضافة الحمض والدرجة يجب أن تبقى ثابتة عند 50-60 °م .

10- استمر بالتسخين والتحريك لمدة 15 دقيقة ثم برد بدرجة حرارة الغرفة ورشح وأغسل الراسب كما شرح مسبقاً .

11- جفف الراسب لعدة أيام بتركه في المجفف الزجاجي الحاوي على مادة KOH .

الجزء الثاني : تحضير كلوريد نيترو بنتا أمين كوبلت (III) :

متطلبات التجربة:

1 - المواد الكيميائية :

(1.5g) من $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

(50ml) ماء مقطر .

(5ml) من NH_4OH المركزة .

(6M)HCl .

(1.5g) من نترت الصوديوم .

(10ml) من الكحول 95% .

(10ml) ثنائي أثيل ايثر .

2 - الأجهزة والأدوات :

حمام مائي .

حمام ثلجي

ورق ترشيح .

ورق دوار الشمس حمراء وزرقاء .

اشتراطات السلامة والأمان :

1- NH_4OH مركزة: تعتبر الأمونيا غيرالمائية مسببة لالتهابات الجلد، والأعين، والأنف والحلق، والجهاز التنفسي. وفي حالة ما يكون التركيز 100 جزء في المليون تتسبب في حدوث إغماء، وإسهال، وعرق، وتوقف التنفس. وفي حالتها المخففة تكون اقل خطورة.

2 - $\text{HCl}(6\text{M})$: سبق الحديث عن خطورته في التجارب السابقة .

3 - نترات الصوديوم NaNO_2 : من المواد الخطرة، والتي تسبب الحروق عند التعرض لها لفترة طويلة – وينبغي أن يبتعد عن مصادر الحرارة والنار. والمواد القابلة للاشتعال.

4- ايثانول 95%: سبق الحديث عن خطورته في التجارب السابقة .

5- ثنائي أثيل ايثر: من المواد سريعة الاشتعال. ويجب الابتعاد عن اللهب عند استخدامه.

طريقة العمل :

الجزء الثاني: تحضير كلوريد نترينو بنتا أمين كوبلت (III) :

أذب (1.5g) من $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ في (50ml) من الماء المقطر يحوي (5ml) من

NH_4OH المركزة .

سخن لمدة (30) دقيقة فوق حمام مائي (أنتبه بعدم تجزؤ المحلول) ورشح الكميات

القليلة من المادة الأولية الغير ذائبة.

تحذير:

من الأخطاء الشائعة التوقف قبل الحصول على محلول مشبع .
الترشيح المبكر للمادة الصلبة (قبل إكمال ترسيبها) يقلل كثيراً من الناتج أو يسبب فشل
الخطوة التي تليها.

أضف بحذر HCl (6M) إلى أن يتعادل المحلول (PH=7) عند اختباره بمدى واسع من
الـ PH .

برد في حمام ثلجي وأضف (1.5g) من نترت الصوديوم وأبقه في الحمام الثلجي لمدة
(1-2) ساعة.

رشح وأغسل الراسب بماء مثلج ثم 95% من الكحول وأخيراً بثنائي أثيل إيثر.
أسئلة المناقشة :

أكتب المعادلات الموزونة لجميع الخطوات في الأجزاء 1 و 2 لطريقة التحضير .

ما هي المجماميع المشتركة في التراكيب الموجودة في الشكل 1-2 .

أكتب تركيب لويس لأيون النترت، حدد الزوج الإلكتروني المستخدم في كلا الشكلين
التناسقيين .

ما مدى ترددات أشعة IR التي تحتاجها في هذه التجربة ؟ كيف سيميز لنا طيف IR
للايزومرين؟ أعطي شرح تشخيصي.

.....
الجزء الثالث : تحضير كلوريد نايتروبنتا أمين كوبلت (III) :

متطلبات التجربة:

1- المواد الكيميائية :

(1 g) من $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

(10 ml) من حمض HCl المركز

(2ml) من NH_4OH المركزة .

(10ml) من الكحول 95% .

(10ml) ثنائي أثيل ايثر .

2 - الأجهزة والأدوات:

موقد لهب بنزن أو سخان كهربائي .

جهاز لقياس درجة انصهار.

جهاز لقياس طيف الـ IR باستخدام قرص KBr .

مصدر أشعة الـ UV .

حمام ثلجي .

ورق ترشيح .

اشتراطات السلامة والأمان :

1- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$:

2- NH_4OH مركزة: تعتبر الأمونيا غير المائية مسببة لالتهابات الجلد، والأعين، والأنف والحلق، والجهاز التنفسي. وفي حالة ما يكون التركيز 100 جزء في المليون تتسبب في حدوث إغماء، وإسهال، وعرق، وتوقف التنفس . وفي حالتها المخففة تكون أقل خطورة.

3- HCl مركز: سبق الحديث عن خطورته في التجارب السابقة .

4- إيثانول 95%: سبق الحديث عن خطورته في التجارب السابقة .

5- ثنائي أثيل ايثر: سبق الحديث عن خطورته في التجارب السابقة .

طريقة العمل :

الجزء الثالث: تحضير كلوريد نايتروبننتا أمين كوبلت (III) :

أذب (1 g) من $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ في (10ml) من الماء الساخن الحاوي على قطرات قليلة من الأمونيا المركزة .

أضف أثناء التبريد (10 ml) من حمض HCl المركز برد المحلول بهدوء ورشح مادة

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$.

اغسل الناتج ب (5ml) من 95% كحول ثم ثنائي ايثل ايثر وجففه بالهواء بدرجة حرارة الغرفة لعدة ساعات.

التشخيص :

قس درجة انصهار النواتج الثلاثة جميعها واحسب النسبة المئوية للنواتج وقس طيف ال IR باستخدام قرص KBr .

أيونات الكلوريد لا تعطي علامات ال IR وحزمة Co-Cl لديها فقط حزمة واسعة ضعيفة .

طيف الكلوروبنتامين المعقد يمكن استخدامه لفصل الحزم بسبب وجود مجموعة النترت فيها والراجعة إلى ليكنندات الأمين .

قارن القيمة الحاصل عليها مع قيم الكتب المرجعية .

دراسة تأثيرات الزمن , الحرارة والأشعة فوق البنفسجية على العينات الصلبة للايزومرين. هذا يمكن عمله باستخدام أقراص KBr إذا اخذ الحذر الكافي في هذه الحالة.

على سبيل المثال حضر قرصين 2KBr من معقد ONO ومعقد NO2 وبعد الحصول على الطيف الأولي اترك كل واحد على حده في المجفف الزجاجي لمدة أسبوع كامل.

قم بتسخينهما في فرن عند 100م° لعدة ساعات بين القياسات واستمر بهذه الطريقة إلى إن تلاحظ ثبوت الأشكال الطيفية لها بدون أي تغيير .

التعرض لعدة ساعات إلى مصدر أشعة الـ UV شديدة قد نحتاجه لملاحظة التغيرات للأطياف.

ملاحظة :

لكي لا تبدد الورقة لا تطبع كل طيف القياس واستخدم الطيف المتعدد لمقارنة تتابع الطيف على شاشة الحاسوب وأطبع فقط الطيف الواضح أو اجمع عدة أطياف في ورقة واحدة تظهر ظهور واختفاء القمم .

يجب أن تعمل هذه الدراسة مع أخذ الحذر الشديد الذي تحدده بوصف تأثير الطرق الثلاث على الأيزومرين, استخدم طيف الـ IR لمراقبة التغيرات الطيفية.

ملاحظة :

ليس من الضروري طباعة جميع أطياف الـ IR المقاسة, على سبيل المثال إذا سخنت العينة سيحصل.

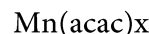
تغير جزئي ثم تعيدها إلى الفرن لفترة أطول وتعيد قياس الطيف في آخر الفترة .

التجربة رقم : (5)

عنوان التجربة :

تحضير وتحليل طيفي لمعقد بنتان 2-4 دايونيت المجهز (III)

THE SYNTHESIS AND SPECTROPHOTOMETRIC ANALYSIS OF :
A PENTANE -2, 4 -DIONATE COMPLEX OF MANGANESE(III)



الهدف من التجربة :

الهدف من هذه التجربة هو تحضير المعقد ومن ثم تحديد الصيغة التجريبية لمعقد المنجنيز (III) مع بنتان 2-4- دايونيت , وكذلك التعرف على هيئة أسيتيل أسيتونيتو $[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2]$ الذي يشتق من بنتان 2-4- دايونيت (أسيتيل أسيتون , $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) .
تقنية التحليل المستخدمة في هذه التجربة هي طيف UV - المرئي .

الأهداف التعليمية :

عند إتمام هذه التجربة ينبغي أن يكون الطالب قادراً على:

تحضير مركب المنجنيز (III), واستخدام ظروف التفاعل والكواشف بدقة.

تفسير الحالة التأكسدية للمنجنيز, حيث أن (III) Mn في حالة تأكسدية غير مفضلة
بعبارة أخرى يكون عادةً عامل مؤكسد (وهو يختزل إلى (II) Mn) ويميل إلى عدم
التناسب أو التكافؤ.

استخدام طيف UV - المرئي لتحديد المنجنيز في الناتج .

4- استخدام جهود اختزال قياسية في معرفة الحساسية .

معلومات أساسية:

يعتبر ليجند اسيتايل اسيتون من الليجندات ثنائية السن ويرمز له اختصاراً بـ (acac-) ويرتبط مع أيون الذرة الفلزية المركزية من خلال ذرتي الأكسجين الواهبتين للإلكترونات ويعاني هذا الليجند ظاهرة توتوميرية Tautomerism وهي التغير في الشكل الذي يصاحبه التغير في عدد الذرات وهو ما يميزها عن ظاهرة الايزوميرات أي أنه يوجد بهيئتين أو صيغتين هما : الكيتو، والينول كما هو موضح أدناه :

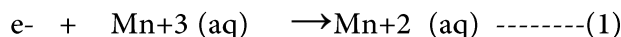


Keto form Enol form

ومن الخواص المميزة للعناصر الانتقالية امتلاكها عدد من الأعداد التأكسدية فالمنجنيز يوجد في إحدى عشرة حالة تأكسدية مداها من -3 إلى +7 فحالات التأكسد المنخفضة (+1, 0, -1, -2, -3) مستقرة من خلال ارتباطها بليجندات مثل أول أكسيد الكربون، الألكينات والأنظمة الأروماتية.

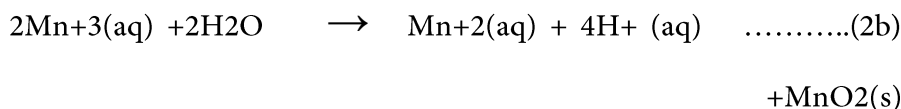
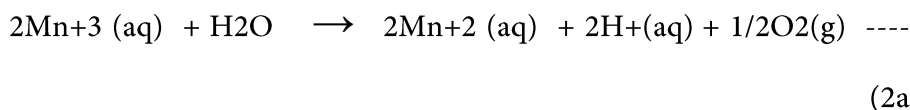
حالات التأكسد الأكثر شيوعاً للمنجنيز هي +4 , +2 و +7 , ومن معرفة جهود القطب نأخذ فكرة على النوع المختزل أو المؤكسد والذي سيشير إلى الحالة التأكسدية لنظام الفلز الانتقالي .

هذا التحضير يبدأ من ملح المنجنيز (II) , جهد الاختزال القياسي للتفاعل النصفى (1) يساوي (Eo =1.51 V) :



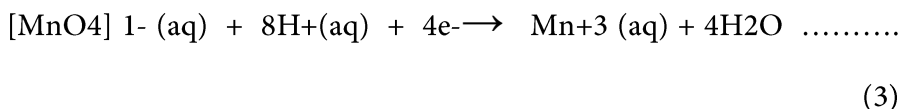
وبما إن طاقة التنشيط القياسية تحسب من المعادلة التالية : $\Delta G_o = -nFE_o$, حيث (n) هو عدد الالكترونات المنتقلة .

و $F = 96,485 \text{ C mol}^{-1}$ (فراداي) موجب إذاً إنتاج Mn^{3+} من Mn^{2+} غير تلقائي تحت هذه الظروف, $Mn(III)$ يعتبر بالتالي كحالة تأكسدية والأيون المائي البسيط يميل إلى أن يؤكسد الماء ويعاني اختزال متبادل 0عدم تكافؤ) حسب المعادلة رقم (2) :

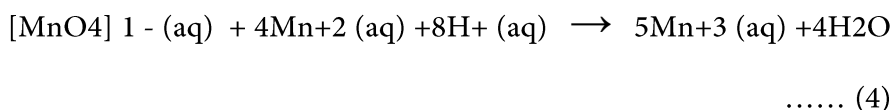


بالرغم من أن $Mn(III)$ يكون مستقراً باستخدام الظروف الحمضية, بزيادة تركيز الـ Mn^{2+} أو بتكوين المعقد خاصة مع الليكاندات المخلفية مثل أيثاندايوت (اسمه الغير نظامي : والنظامي أوكزالات $[C_2O_4]^{2-}$)

أو بنتان-4,2- دايونيت (واسمه الغير نظامي : أسيتيل أسيتونيتو, acac-). فيمكن أن تحصل الأكسدة باستخدام برمنجنات البوتاسيوم والتي فيما بعد تختزل إلى Mn(III) حسب المعادلة رقم (3) :



جهد الاختزال القياسي (في الوسط الحمض) للتفاعل رقم (3) هو $E^\circ = 1.51\text{V}$, والذي يكون مطابق بالأساس إلى الجهد القياسي للتفاعل رقم (1). ومن جمع المعادلتين (1) و(3) يعطي التفاعل الكلي للأكسدة المنجنز $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ بواسطة $[\text{MnO}_4]^- (\text{aq})$ تحت الظروف الحمضية القياسية :



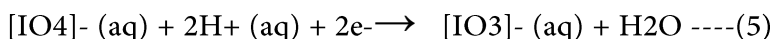
بالرغم من إن مجموع إل E° يساوي صفر فأنا نستنتج أنه في الظروف الحمضية القياسية أي (ضغط 1 جو ودرجة حرارة 25°C) , والفعاليات القياسية للكواشف المرسبة عند (pH = 0), القوى المشتقة للمعادلة ΔG° رقم (4) فعليا يساوي صفر. وهذا يعني أن التفاعل الإنعكاسي يكون في حالة توازن .

تنبيه :

بالرغم من حاجتنا إلى جهود الأقطاب المستخدمة للظروف الخاصة فإن قيم Eo تعتمد على pH, تركيز ووجود ليكنيدات المعقدة. وضع هذه التجربة غالباً ما يقرب فقط باستخدام جهود الأكسدة الاختزال بالرغم من إنها بشكل عام شديدة الأهمية في تحديد الحساسية .

التيار المستخدم في التجربة تحت ظروف غير قياسية على سبيل المثال تم استخدام كميات زائدة من بعض الكواشف مثل (بنتان 2-4-دايون, وخلات الصوديوم), وكذلك درجة حرارة التفاعل 60م° بدلا من 25م° بالإضافة إلى أن قيمة الـ pH لمزيج التفاعل أكبر من 7 وتحت هذه الظروف يتم إنتاج معقد Mn(III) .

هذا المعقد قد يحلل للمنجنيز بواسطة الأكسدة باستخدام حمض (HIO₄) , ويمكن الحصول على الحمض من تحميض بير ايودات البوتاسيوم , والحمض (HIO₄) يؤكسد أنظمة Mn²⁺ و Mn³⁺ إلى [MnO₄]-1 وهو يختزل حسب المعادلة رقم (5):



محاليل البرمنجنات تعطي حزمة امتصاص قوية في الطيف المرئي وبالتالي تكون شديدة اللون, المحاليل المخففة للعديد من العناصر الممتصة تخضع لقانون بير – لامبرت والذي يمكن تمثيله بالعلاقة التالية :

$$A = \log_{10} I_0/I_t = \epsilon CL$$

حيث: A الامتصاصية , I_0 شدة الضوء الساقط, I_t شدة الضوء المنبعث, ϵ ثابت المواسفات للعناصر الممتصة ويسمى بمعامل الامتصاص المولاري , L طول المسار .
والرسم البياني للإمتصاصية مقابل الطول الموجي يعرف بالطيف , الامتصاصية ترتبط خطيا بتركيز العناصر الممتصة عندما تكون ϵ و L ثابتين, هذه العلاقة تقيد عدة عناصر التي تعطينا محاليل مخففة. شدة الشعاع (I_0) هي سرعة جريان الطاقة بوحدة جول في الثانية. في هذه التجربة نستخدم النسبة لقيمتين من (I) التي هي كمية محددة. في هذه التجربة سنحصل على مخطط مستقيم A مقابل تركيز الـ $[MnO_4]$. ومن خلال العناية بدقة تحضير المحاليل سنجد أن هذا الخط يمر بنقطة الأصل.
متطلبات التجربة:

1 - المواد الكيميائية :

5gm $[MnCl_2] \cdot 4H_2O$

13gm من خلات الصوديوم

$5 \times 10^{-3} M$ من برمنجنات البوتاسيوم

فوق اكسيد الهيدروجين

2.5 جم بوتاسيوم بير ايودات

20 مل بروبانول

50 مل حمض نيتريك بتركيز 2 مولار

21 مل من 2 و 4 دايون (اسيتيل اسيتون)

2 - الأجهزة والأدوات :

ميزان رقمي (0.000)

محرك مغناطيسي

بيكر سعة 600 مل

بيكر سعة 250 مل

سخان أو موقد لهب بنزين

حمام ثلجي - ترمومتر

مضخة ترشيح

قمع بوختر

ورق ترشيح

دورق عياري سعة 250 مل

عدد 4 دوارق عيارية سعة 50 - 100 مل

جهاز طيف

خلية لجهاز الطيف UV

اشتراطات الأمان :

كلوريد المنجنيز:

مادة مهيجة للجلد والعيون ويتوقع أن يكون طفر ومسرطن , وقد يمتص من قبل الجلد وللحماية ألبس الكفوف والنظارات .

بنتان 2-4- دايون (أسيثيل أسيتون) :

ملتهب ومؤذي من خلال الاستنشاق والأكل ويتوقع أن يكون طفر ومسرطن وللحماية ألبس الكفوف والنظارات .

خلات الصوديوم : أقل خطورة .

برمنجنات البوتاسيوم و برمنجنات البوتاسيوم $5 \cdot 10^{-3} M$.

عامل مؤذي ومؤكسد ويلوث ألياف الجلد والمظاهر الخارجية ويتلف المواد الزجاجية ويمكن إزالة التلوث بمعالجة الموقع مباشرة مع بيروكسيد الهيدروجين الحمضية .

بيروكسيد الهيدروجين الحمضية للبرمنجنات : تهيج تبيض ألياف العين والأغشية المخاطية .

بيروايدات البوتاسيوم (KIO_4) : عامل مؤكسد مهيج .

طريقة العمل : الجزء الأول :

تحضير معقد المنجنيز :

أذب [5.0g) 0.025 mol] من [$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] و (13g) من خلات الصوديوم ثلاثية التميؤ في (200ml) من الماء داخل كأس بحجم (600ml) .

حرك المحلول بمحرك مغناطيسي وأضف ببطء (21ml) من بنتان- 2-4 دايون (أسيتيل أسيتون) .

أثناء ذلك حضر محلول من (1g) من KMnO_4 في (50ml) ماء وأضفه الى المحلول الأول .

بعد دقائق قليلة أضف إلى المزيج كميات قليلة مع التحريك محلول من (13g) من خلات الصوديوم الثلاثية التميؤ في (50ml) من الماء .

حرك المزيج وسخن إلى 60°م لمدة (10) دقائق ثم برد الكأس في ماء مثلج بارد ورشح الناتج باستخدام المضخة (قمع بخنر) .

أغسل الناتج بـ (2*50ml) بماء بارد مثلج و(2*10ml) من البروبان .

أترك الناتج ليجف باستخدام المضخة , وسجل الناتج (احسب وزنه ونسبته المئوية بالنسبة لـ $(\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$).

الحسابات :

لحساب النسبة المئوية للناتج:

الوزن العملي للناتج =

الوزن النظري =

النسبة المئوية = (الوزن العملي / الوزن النظري) X 100

=

طريقة العمل : الجزء الثاني

تحديد المنغنيز في المعقد :

الناتج يجب أن يحتوي فقط على المعقد ليكاند بنتان-2-4 - دايونيت والمنغنيز

والصيغة التجريبية المتوقعة هي $Mn(C_5H_7O_2)_x$ حيث x عدد صحيح صغير).

1 - زن بدقة كتلة (35mg) من المعقد الجاف في زجاجة الوزن وأنقله الى كأس سعته (250ml) .

2 - أضف (50ml) من حمض النتريك المخفف (2M) و(2.5g) من بيرايودات البوتاسيوم (KIO_4) .

3 - حرك وسخن المزيج الى الغليان واتركه يغلي لمدة دقيقة واحدة إلى أن يصبح لونه بنفسجي-أرجواني .

- 4 - برد المزيج الى 90 م° وأبقي هذه الدرجة لمدة 10 دقائق أترك المزيج ليبرد الى -60
80 م° وأبقي هذا المدى من الحرارة لمدة أكثر من 10 دقائق أستمر بالتبريد وتأكد من
ذوبان المعقد ,وان المحلول أصبح متجانس .
- 5- أرفع المحلول عن مصدر التسخين وأتركه يبرد الى درجة حرارة الغرفة وأنقله الى
دورق مدرج وأكمل الحجم الى (250ml) وضع عليه علامة رقم (1) .
- 6- جهز محلول (2) والذي يحتوي على برمنجنات البوتاسيوم بتركيز معلوم (0.1M)
وحضر محاليل مخففة (3),(4),(5) و(6) من المحلول (2) كما في الجدول التالي :
- تابع طريقة العمل :

الحجم النهائي بالمل	حجم المستهلك بالمل محلول (2)	رقم المحلول
100	15	(3)
100	10	(4)
250	10	(5)
250	5	(6)

أنقل المحاليل الأربعة الى داخل خلية جهاز الـ UV\Vis الطيفي المصنوعة من الكوارتز وأدخلها في الجهاز, الطول الموجي للجهاز يثبت على 545nm وهو الطول الموجي لأعلى امتصاصية لـ $[MnO_4]^-$ والقراءة تكون واضحة .

تأكد من شطف الخلايا بالماء المقطر وتجفيفها بعد إجراء القياسات لكل عينة .
أخيراً قس الامتصاصية للمحلول رقم (1) الموضح تحضيره في الخطوة رقم (5).
تجارب إضافية (بدائل)

التجربة رقم: (1)

عنوان التجربة : تحضير مركب Potassium trioxalato

Aluminato (III) 3hydrate .

صيغته :



الهدف من التجربة :

تهدف هذه التجربة إلى :

إكساب الطالب مهارة تحضير المركبات المعقدة .

أن يتعرف الطالب دور العناصر الغير انتقالية في تكوين المعقدات .

أن يفرق الطالب بين صيغتي الاينول والكيثو .

إكساب الطالب مهارة حساب المردود المئوي للنواتج .

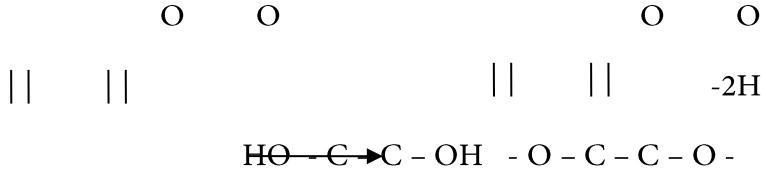
معلومات أساسية:

إن تحضير المعقدات لا يقتصر على العناصر الانتقالية مع الليكاندات كما مر في التجارب السابقة حيث كان الأيون الفلزي أو الذرة المركزية هي أحد العناصر الانتقالية، أما هذه التجربة فتوضح ان المعقدات قد يحدث وان تتكون من تفاعل الليكاند مع أي عنصر يقع ضمن الجدول الدوري .

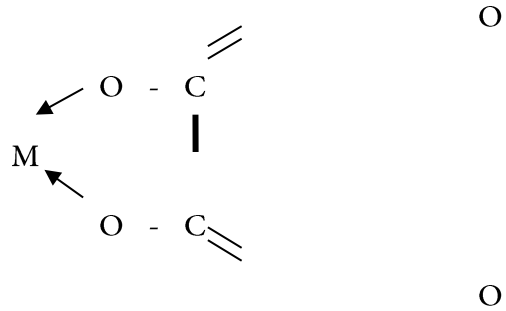
وهنا في هذه التجربة فالعنصر المركزي هو من ضمن مجموعة البورون كما أنه لا يحتوي على اوربتال (d) فارغ ضمن أغلفته لأنه يقع خارج وقبل العناصر الانتقالية وهذا العنصر هو الألومنيوم عدده الذري 13 وأول عنصر انتقالي عدده الذري 21 هو عنصر السكندايوم Sc .

وفي هذه التجربة نلاحظ أن الليكاند أيضاً من نوع آخر وهو أيون الاوكزالات وهو أيضاً ليكاند ثنائي السن حيث أنه يرتبط مع أيون الذرة الفلزية المركزية من خلال ذرتي الأوكسجين الواهبتين للإلكترونات نظراً للكثافة الإلكترونية حول ذرتي الأوكسجين فيكون مع الفلز حلقة خماسية لذلك فهو مستقر في معقداته الفلزية حيث يوجد ليكاند الأوكزالات في حمض الأوكزاليك أو أحد أملاحه مثل أوكزالات الصوديوم أو البوتاسيوم الخ .

ويتكون من حمضه كما يلي :



ويلاحظ أنه يحمل شحنتين سالبتين ويأخذ الشكل الآتي :



متطلبات التجربة:

1- المواد الكيميائية :

1 - كبريتات الالومنيوم المائية.

2 - هيدروكسيد الصوديوم .

3 - ماء مقطر .

4 - حمض اوكزاليك.

5 - اوكزالات البوتاسيوم.

6 - حمض الهيدروكلوريك.

2- الأجهزة والأدوات :

1 - كأس سعة 100 مل عدد 2 .

2 - دورق مخروطي سعة 250 مل .

3 - حمام مائي .

4 - ورق ترشيح .

5 - قمع ترشيح .

- قضيب زجاجي .

اشتراطات الأمان :

1- هيدروكسيد الصوديوم: سبق الحديث عن خطورته في التجارب السابقة.

2- حمض اوكلاليك، اوكلالات البوتاسيوم: يوجد الحمض وأملاحه علي هيئة بلورات بيضاء اللون تشبه سكر النبات وهي سهلة الذوبان في الماء وتستعمل في إزالة البقع وخاصة بقع الحبر كما تستعمل في صناعة الجلود والطباعة. والأثر الأكال للحمض غير شديد ولكن للحمض أثراً أهم إذ أنه بعد الامتصاص يرسب الكالسيوم من الدم مما يؤدي إلى شلل المراكز المخية وإلى اضطراب عضلة القلب وتوقفها بالإضافة إلى انسداد القنوات الكلوية من تراكم بلورات أكسالات الكالسيوم فيها.

3- حمض الهيدروكلوريك: سبق الحديث عن خطورته في التجارب السابقة.

خطوات العمل :

تنقسم طريقة تحضير المعقد إلى قسمين كما يلي :

أولاً: تحضير هيدروكسيد الألومنيوم Al(OH)_3 :

ويحضر آنياً باستخدام قاعدة مثل هيدروكسيد الصوديوم + كبريتات الألومنيوم لتعطي

المادة الجيلاتينية Al(OH)_3 مع راشح وفقاً للمعادلة التالية .

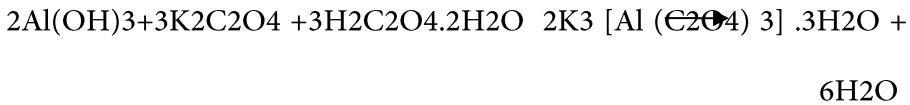


راشح راسب جيلاتيني

ثانياً : تحضير المركب المعقد :

ويحضر بإضافة هيدروكسيد الألومنيوم إلى حمض الاوكزاليك واوكزالات البوتاسيوم وفقاً

للمعادلة التالية .



ملاحظة :

المعقد يحوي ثلاث جزيئات ماء لكنها خارج القوس مما يدل على أنها غير داخلية في التركيب البلوري ولا تعتبر ليكاند ولذلك سميت Hydrate 3 ولم تسمى بـ (equa) .
طريقة العمل :

في كأس 100 مل أذب 0.8 جم من كبريتات الالومنيوم المائية في 12 مل ماء مقطر وحركه حتى يذوب جيداً.

أذب 0.3 جم من هيدروكسيد الصوديوم في 5 مل ماء مقطر في كأس آخر.
بعد الاذابة جيداً (حيث يمكن الاستعانة بالتسخين لهذا الغرض) قم بمزج محتوى الكأسين وحرك لمدة تتراوح بين 5 الى 10 دقائق ,حتى يتم التفاعل ويكتمل ويستقر الراسب .

رشح باستخدام ورقة ترشيح بحيث تبقى المادة الجيلاتينية البيضاء $Al(OH)_3$ على الورقة (احتفظ بها) .

حضر محلول مكون من اذابة 0.5 جم من حمض الاوكزاليك , 0.7 جم من اوكرالات البوتاسيوم في 12.5 مل من الماء المقطر وتأكد من تمام الإذابة جيداً.

ملاحظة :

يفضل تحضير هذا المحلول في دورق ليتم نقل الراسب الأول اليه حتى تتم عملية التبخير في الدورق بدلاً من الكاس نظراً لأنه قد لا يتحمل الحرارة. (لذلك يوزن الدورق أولاً وهو جاف فارغ ثم يوزن أخيراً وبه المادة لاستخراج وزنها).

انقل الراسب السابق المادة الجيلاتينية البيضاء $Al(OH)_3$ المحضرة سابقاً بإنزاله من ورقة الترشيح الى دورق المحلول المحضر في الخطوة رقم 5.

بخر في حمام مائي الى الجفاف ثم قم بوزن الناتج وإجراء الفحوصات ودراسة الخواص. خواص المعقد الناتج :

الخواص الفيزيائية :

المركب الناتج عبارة عن مادة بلورية ذات لون أبيض على شكل مسحوق . الخواص الكيميائية :

أضف إلى المركب قليل من حمض الهيدروكلوريك ولاحظ تكون راسب أصفر. الحسابات :

احسب المردود المئوي للمعقد الناتج كما سبق بيانه في التجارب السابق .

التجربة رقم: (2)

عنوان التجربة: تحضير مركب

Sodium tricarbonato cobaltate (III) 3hydrate .

صيغته :



الهدف من التجربة :

أن يتعرف الطالب على قواعد تحضير المعقدات.

أن يقوم الطالب تحضير المعقد ويرسم الشكل التركيبي له.

إكساب الطالب مهارة حساب المردود المتوي للنواتج .

المركبات المعقدة :

هي عبارة عن إتحاد بين (عنصر إنتقالي + ليكاند) والليكاندات إما ذرات أو جزيئات أو أيونات تحوي زوج أو أكثر من الإلكترونات له القدرة أن يعطيه إلى أوربتالات الفلز الفارغة وتنقسم الليكاندات إلى أحادية السن أوثنائية السن أو متعددة السن فالأحادية هي التي تملك زوج الكتروني لتكوين آصرة واحدة مع ذرة الفلز الانتقالي المركزية. أما الثنائية السن فهي التي تملك موقعان للارتباط يحمل شحنات وهناك قواعد لتحضير ودراسة المعقدات.

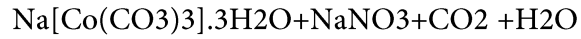
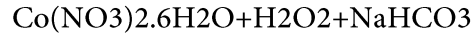
1- تحديد الفلز الانتقالي .

2- تحديد الليكاند .

3- تحديد الصيغة الكيميائية .

4- اختيار مواد التفاعل .

ويحضير المركب $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ حسب المعادلة الآتية :



متطلبات التجربة:

1- المواد الكيميائية :

1- 0.75 غم نترات كوبلت مائية.

2- 2.5 مل H_2O_2 .

3- 1.5 غم بيكاربونات الصوديوم.

2- الأجهزة والأدوات :

1- كأس سعة 100 مل.

2- ترمومتر.

3- حمام ثلجي.

4- فرن.

اشتراطات الأمان :

1 - محلول فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 :

المحاليل المركزة من فوق أكسيد الهيدروجين يمكن أن تتسبب في إحداث حروق لو تركت على الجلد.

2 - بيكاربونات الصوديوم $NaHCO_3$: قليلة الخطورة .

طريقة العمل :

1- في كأس سعة 100 مل أذب 0.75 غم نترات كوبلت مائية في 2.5 مل من H_2O_2 بارد للأكسدة ، 8 مل ماء بارد.

2- في كأس آخر حضر محلول من إذابة 1.5 غم من بيكاربونات الصوديوم $NaHCO_3$ في 2.5 مل ماء ثم نبرده إلى درجة الصفر م .

3 - أضف محتويات الكأس الأول إلى الثاني قطرة تلو قطرة مع التحريك (والمحتويات في حمام ثلجي) .

4 - حافظ على درجة حرارة المزيج عند درجة الصفر مع التحريك لمدة نصف ساعة.

5 - رشح الراسب وإغسل بالماء البارد عدة مرات .

6 - جفف الراسب في فرن عند درجة حرارة 50 م .

ارسم الشكل التركيبي للمعقد :

والذي هو عبارة عن ثماني السطوح المنتظم Octahedral

.....
.....
.....

الحسابات والنتائج :

احسب المردود المئوي للمعقد الناتج



m.wt 290.93 : 361.93

0.75 : ?

الوزن النظري =

الوزن العملي =

النسبة المئوية = (الوزن العملي / الوزن النظري) x 100

=

التجربة رقم: (3)

عنوان التجربة :

تحضير معقد Bis (dimethyl Gly Oxime)



الهدف من التجربة :

إكساب الطالب مهارة تحضير المعقد .

أن يتعرف الطالب على ليكاندات المعقدات الحلقية مثل .

أن يرسم الطالب الشكل التركيبي للمعقد الناتج ويحسب مردوده المئوي .

الليكاند في هذا المعقد هو ثنائي ميثيل جلايوكزيم وهو من ضمن الليكانات ثنائية

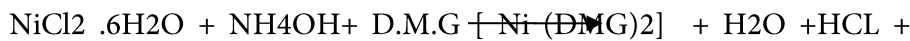
السن والذرة المركزية والفلزية هي أيون النيكل الثنائي والليكاند يرتبط بها من قبل

ذرتي النيتروجين الواهبتين للالكترونات وبذلك يكون مع الذرة الفلزية المركزة حلقتان

سداسيتان ويتم تحضير هذا المعقد من كلوريد النيكل سداسي الماء وثنائي ميثيل

جلايوكزيم في وسط قاعدي باستخدام NH_4OH .

وكما في المعادلة الآتية :



طريقة العمل :

- 1 - نذيب 0.25 غم من $6H_2ONiCl_2$ في 12 مل ماء مقطر .
- 2 - نضيف 5,25 مل من محلول NH_4OH المركزة إلى أن تتغير اللون أخضر .
- 3 - نضيف 1% من محلول D.M.G (يحضر المحلول مع الايثانول لأنه لا يذوب في الماء), استمر بإضافة المحلول إلى أن يكتمل الترسيب للمعقد في الوسط القاعدي .
- 4 - ندع الراسب يستقر لمدة 30 دقيقة .
- 5 - نجفف بالفرن عند درجة 150 م .

الحسابات والنتائج :

الوزن النظري =

الوزن العملي =

النسبة المئوية للناتج =

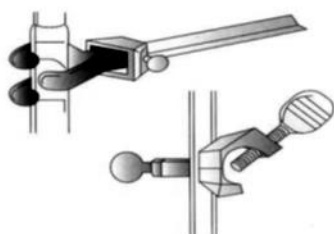
فوائد المواد المستخدمة ووظائفها :

نضيف $6H_2ONiCl_2$ ليعطينا الذرة الفلزية المركزية .

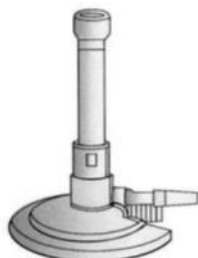
فائدة NH_4OH تجعل الوسط قاعدي حتى يكتمل الترسيب للمعقد في المحيط القاعدي .



(21) ماسك أنابيب إختبار



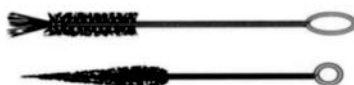
(22) مواسك



(23) موقد بنزن



(24) سخان كهربائي



(15) فرش للتنظيف



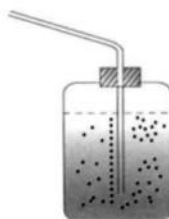
(16) ملاعق



(17) ملاقط



(18) ماسك معدني (ملاقط)



(19) زجاجة غسيل



(20) هاون صيني

يحضر DMG في الايثانول لأنه يذوب فيه ولا يذوب في الماء .

فائدة DMG يزودنا بالليكاند .

التجفيف يتم عند 150 لأن المعقد يتفكك إذا زادت الحرارة عن 150م .

خواص المعقد الناتج :

1 - طبعة المادة : مسحوق .

2 - لون المادة : أحمر إلى وردي .

3 - الذوبانية : لا يذوب في الماء ويذوب في الايثانول .

4 - التهجين : dsp² .

بعض الأدوات والأجهزة المستخدمة في المعمل



(27) دورق مخروطي



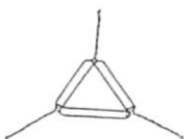
(26) قمع بخنر (خزفي)



(25) دورق زجاجي كروي



(30) حامل حلقي بدعامة



(29) مثلث خزفي



(28) دعامة حلقيّة



(34) بوتقة



(33) جفنة



(32) حامل ثلاثي



(31) شبكة سلك

الفصل الرابع

الذرات والجزيئات والأيونات Atoms, Molecules and Ions

حاول المفكرون منذ العصور القديمة أن يتعرفوا على طبيعة المادة، ونتيجة لتضافر جهودهم عبر السنين تكونت نظرتنا الحالية عن التركيب الذري التي تبلورت في أوائل القرن التاسع عشر الميلادي بنظرية دالتون الذرية. ونحن نعلم الآن أن جميع أشكال المادة تتكون من ذرات وجزيئات وأيونات. وأن كل ما يخص علم الكيمياء يهتم بطريقة ما بما يخص هذه الأصناف الثلاثة.

2. 1 النظرية الذرية The Atomic Theory

منذ القرن الخامس قبل الميلاد اقترح الفيلسوف الاغريقي ديمقراطس فكرة الذرة بمعنى أن جميع المواد تتكون من أجزاء أو جسيمات متناهية في الصغر غير قابلة للانقسام undividable أطلق عليها atomos التي تعني حرفيا باللغة اليونانية الشيء غير القابل للانقسام. ولكن فكرة الذرات رفضت من قبل عدد من الفلاسفة الاغريق خاصة أرسطو وافلاطون.

ولكن العلم الحديث قدم العديد من الدلائل التجريبية التي دعمت فكرة وجود الذرة والتي نتج عنها تدريجيا التعاريف الحديثة للعناصر والمركبات.

وقد قدم العالم الانجليزي جون دالتون في العام 1808 م تعريفا تفصيليا للوحدات الأساسية لبناء المادة التي نعرفها باسم الذرات atoms وقد كان هذا ايذانا ببدء العصر الحديث لعلم الكيمياء.

ويمكن تلخيص الفروض الأساسية التي قامت عليها نظرية دالتون الذرية في النقاط التالية:-

تتكون العناصر من جسيمات متناهية الصغر تسمى ذرات.
تشابه ذرات العنصر الواحد من ناحية الحجم والكتلة والخواص الكيميائية وتختلف ذرات أي عنصر عن ذرات عنصر آخر.
تتكون المركبات من اتحاد ذرات أكثر من عنصر ولأي مركب فإن نسبة عدد ذرات العناصر المكونه له تكون أما عدد صحيح أو كسر بسيط.
يحدث التفاعل الكيميائي بأحد الطرق الآتية : فصل الذرات المكونة للمركب عن بعضها أو عن طريق اتحاد ذرات جديدة أو اعادة ترتيب الذرات المكونة للمركب، وفي كل الأحوال لا ينتج عن التفاعل تخليق ذرات جديدة ولافناء لذرات موجودة.

يوضح الشكل 2 . 1 رسم تخطيطي للفرضيات الثلاث الأخيرة.

يوضح الفرض الثاني أن ذرات العنصر الواحد تختلف عن ذرات جميع العناصر الأخرى ومع هذا فإن دالتون لم يعط أي محاولة لوصف تركيب وتكوين الذرات فالواضح أنه لم يكن يمتلك أدنى فكرة عن هذين الأمرين. ولكنه كان مدركاً أن الخواص المختلفة التي تظهرها العناصر كالأكسجين والهيدروجين يمكن تفسيرها بناءً على الاختلاف في تركيب كل من ذرة الأكسجين والهيدروجين ومن الفرض الثالث نجد أن تكون مركب معين يستلزم ليس فقط ذرات من نوع محدد ولكن أن تكون كذلك بأعداد محددة.

ومن الفرض الثالث نجد أنه لتكوين مركب ما فإننا نحتاج إلى ذرات من العنصر المناسب وكذلك عدد محدد من الذرات هذه الفكرة هي امتداد للقانون الذي اقترحه الكيميائي الفرنسي جوزف بروسث في العام 1799 م والمعروف باسم قانون النسب الثابتة الذي ينص على "أن العينات المختلفة من مركب ما تحتوي دائماً على نفس العناصر بنفس نسب الكتلة "

فإذا حللنا عينات مختلفة من مركب ثاني أكسيد الكربون فإننا سنجد أنها تحتوي في كل عينة على نفس نسب الكتلة المختلفة لعنصري الكربون والأكسجين. وعلى هذا الأساس نجد من المنطقي أنه لو كانت نسبة الكتلة للعناصر المختلفة المكونة للمركب نسبة ثابتة فإن نسب ذرات هذه العناصر يجب أن تكون أيضاً ثابتة.

كذلك فإن الفرض الثالث من نظرية دالتون يعمل على تدعيم قانون النسب المتضاعفة الذي ينص على: "أنه حين يتحد عنصرين ليكونا أكثر من مركب فإن كتل أحد العنصرين تتحد مع كتلة ثابتة للعنصر الآخر بنسب من أعداد صحيحة صغيرة".

وبذلك نجد أن نظرية دالتون تقدم تفسيراً بسيطاً لقانون النسب المتضاعفة حيث أن المركبات المختلفة التي تتكون من نفس العناصر ولكنها تختلف في عدد الذرات المتحدة مع بعضها فمثلاً يكون الكربون مع الأكسجين مركبين ثابتين هما أول أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكربون. وقد أوضحت التقنيات الحديثة أن ذرة واحدة من الكربون سوف تتحد مع ذرة واحدة من الأكسجين ليتكون أول أكسيد الكربون. بينما يتكون ثاني أكسيد الكربون من اتحاد ذرة واحدة من الكربون مع ذرتين من الأكسجين. بمعنى أن نسبة الكربون إلى الأكسجين في أول أكسيد الكربون مقابل نفس النسبة في مركب ثاني أكسيد الكربون هي 1 : 2 وهذا ما يتوافق مع قانون النسب المتضاعفة.

كذلك يمكن اعتبار الفرض الرابع لدالتون أنه إعادة صياغة لقانون حفظ الكتلة الذي ينص على أن المادة لا تفنى ولا تستحدث. لأن المادة أصلها ذرات والذرات لا تتغير في التفاعل الكيميائي وبذلك فإن الكتلة لن تتغير أيضاً.

2 . 2 التركيب الذري The Structure of the Atom

نستطيع أن نعرف الذرات على ضوء نظرية دالتون الذرية بأنها الوحدات الأساسية للعناصر التي تستطيع أن تدخل في اتحاد كيميائي. وقد تصور دالتون الذرات بأنها متناهية في الصغر إلى جانب كونها غير قابلة للانقسام. ولكن عدد من الدراسات التي بدأت منذ العام 1850 م حتى القرن العشرين الميلادي أوضحت بما لا يدع مجالاً للشك أن للذرة تركيب داخلي بمعنى أنها تتكون من جسيمات أصغر منها تسمى الجسيمات تحت الذرية. ومن هذه الدراسات تم اكتشاف الإلكترونات والبروتونات والنيوترونات. الإلكترون The Electron:

ساد بين العلماء في تسعينيات القرن التاسع عشر رغبة كبيرة في دراسة الاشعاعات أي عمليات انبعاث الطاقة عبر الفضاء على هيئة موجات مما ساعد في فهم التركيب الذري بصورة كبيرة. ومن أهم الدراسات التي ساهمت في هذا المجال كانت الدراسات التي أجريت على أنابيب أشعة المهبط cathode rays tube (وهي الانابيب الضوئية التي منها لاحقاً تم اختراع اجهزة التلفاز).

تتكون أنابيب أشعة المهبط من أنبوبة مغلقة ومفرغة من الهواء مصنوعة من زجاج سميك، وتحتوي داخلها على صفيحتين من أحد الفلزات بحيث توصل هاتين الصفيحتين بمصدر عالي الجهد وبذلك تصبح أحد الصفيحتين مشحونة بشحنة سالبة وتعمل كقطب سالب أو كاثود بينما تصبح الصفيحة الثانية مشحونة بشحنة موجبة أي تصبح قطب موجب أو أنود.

والشكل 3.2 يوضح رسم تخطيطي لهذا النوع من الأجهزة. وعند تشغيل مصدر الجهد العالي يصدر المهبط أشعة غير مرئية هي أشعة المهبط وتتسارع ناحية المصعد لتعبر الفتحة الموجودة في منتصفه وتستمر في طريقها حتى تصل إلى نهاية الأنبوبة التي تحتوي على سطح مطلي بمادة معينة وحين تصطدم أشعة المهبط بها فإنها تصدر تألقا ضوئياً قوياً.

وفي تجارب أخرى تمت إضافة قطبين كهربيين وقطين مغناطيسيين خارجيين لمعرفة تأثير كل من المجال الكهربائي والمغناطيسي كلا على حده على أشعة المهبط (الكاثود). فوجد أنه عند التأثير على أشعة المهبط بمجال مغناطيسي وحده تنحرف الأشعة لتصطدم بالشاشة عند النقطة A كما بالشكل 3.2 أي أن الأشعة تنحرف ناحية القطب الجنوبي للمغناطيس. وعندما يتم التأثير على الأشعة بالمجال الكهربائي وحده فإن أشعة المهبط تنحرف لتصطدم بالشاشة عند النقطة C الشكل 3.2 أي أنها تنحرف ناحية القطب الموجب. وعندما لا يتم التأثير عليها بأي مجال خارجي فإنها تعود لتسير بخط مستقيم وتصطدم بالشاشة عند النقطة B. وعلى ضوء النظرية الكهرومغناطيسية يمكننا تفسير الملاحظات السابقة على أساس أن الأشعة الصادرة من المهبط تحمل شحنة سالبة لذلك فقد انجذبت للقطب الموجب من المجال الكهربائي الخارجي.

وأنها تظهر أيضا خواصا مغناطيسية حين يؤثر عليها مجال مغناطيسي. كل هذه المشاهدات تدل على أنها تحمل شحنة سالبة وهذه هي الجسيمات التي نعرفها حاليا باسم الإلكترونات. يوضح الشكل 2 . 4 تأثير قضيب من المغناطيس على أشعة الكاثود. وقد قام الفيزيائي البريطاني J. J. Thomsom بدراسة أشعة المهبط على ضوء النظرية الكهرومغناطيسية وذلك ليستطيع أن يحدد قيمة نسبة شحنة الإلكترون إلى كتلته وقد وجد أنها تساوي القيمة

$$e/m = -1.76 \times 108 \text{ C/g}$$

حيث C هي الكولوم أي وحدة الشحنة الكهربائية. G الكتلة بوحدة الجرام. وعليه وبعد سلسلة من التجارب التي أجريت ما بين الأعوام 1908 حتى 1917 م نجح العالم مليكان Millikan في قياس قيمة شحنة الإلكترون بدقة عالية حيث أثبت أن الشحنة على جميع الإلكترونات متكافئة تماما وقد تضمنت تجربة مليكان اختبار حركة قطيرة زيت حين تقوم بحمل شحنات ساكنة من أيونات موجودة في الهواء المحيط بها في وعاء التجربة حيث قام بتعليق القطيرة المشحونة في الهواء بتطبيق مجال كهربي ومن ثم تتبع حركتها من خلال ميكروسكوب كما في الشكل 2 . 5. ومن معرفته بقوانين الكهرباء الساكنة وجد مليكان أن شحنة الإلكترون لها القيمة

$$e = -1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$$

ومن هذه القيمة وقيمة e/m التي أوجدها طومسون أمكن حساب قيمة كتلة الإلكترون (انظري الحسابات في الكتاب) وهي قيمة متناهية في الصغر.

النشاط الإشعاعي Radioactivity

في العام 1895 م لاحظ العالم الفيزيائي الألماني ويليام رونتجن أن خروج أشعة المهبط واصطدامها بالزجاج والصفائح الفلزية قد سبب خروج أشعة غريبة. وقد كان وجه الغرابة في هذه الأشعة عالية الطاقة أنها كانت ذات قدرة عالية على النفاذ حتى أنها أثرت في الألواح الفوتوغرافية الموجودة داخل أغلفتها. هذه الأشعة لم تتأثر بفعل المجالين الكهربائي والمغناطيس الخارجيين كما في أشعة المهبط مما دل على أنها إشعاعات كهرومغناطيسية وليست جسيمات مشحونة. وقد أطلق رونتجن عليها اسم اشعة x أي المجهولة أو الغريبة إذ أن طبيعتها لم تكن معروفة.

بعد ذلك قام العالم الفرنسي انطون بيكريل بدراسة خواص التآلق الفلوريسيني للمواد ومن خلال دراسته هذه ومحض الصدفة وجد أن تعريض الألواح الفوتوغرافية المغلفة بأغلفة سميكة إلى مركبات اليورانيوم أدى إلى فساد هذه الألواح بسبب تكون بقع معتمة. هذه الظاهرة حدثت بدون أي مؤشر خارجي.

وقد لاحظ أيضا أن هذا النوع من الاشعاعات يشبه الأشعة السينية من ناحية أنها مثلها تحمل طاقة عالية جدا. ولكنها تختلف عنها في كونها تصدر تلقائيا من مركبات اليورانيوم. وقد اقترحت ماري كيوري احدى تلميذات بيكريل اسم النشاط الاشعاعي radioactivity لوصف ظاهرة الانبعاث التلقائي الذي وجد أنه يتضمن جسيمات واشعاعات. ومنذ ذلك الحين أصبح من المتعارف عليه أن يسمى أي عنصر يطلق الاشعاعات بصورة تلقائية باسم العنصر المشع radioactive element.

وقد بينت دراسات بيكريل وجود ثلاث أنواع من الاشعاعات ناتجة عن انحلال العنصر المشع (اليورانيوم على سبيل المثال) يبين الشكل 2 . 6 أن اثنين من هذه الاشعاعات ينحرف بفعل مجال كهربي خارجي حين يؤثر عليها. بالنسبة لأشعة ألفا (α) Alpha rays تتكون من جسيمات تحمل شحنتين موجبتين وتسمى جسيمات ألفا، وقد وجد أنها تنحرف بفعل مجال كهربي ناحية القطب السالب. أما أشعة بيتا (β) Beta rays فهي عبارة عن إلكترونات (ولكنها صادرة من النواة) حيث أنها تنحرف ناحية القطب الموجب والنوع الثالث هي اشعاعات جاما (γ) Gamma rays التي هي اشعاعات عالية الطاقة وليست جسيمات ولا تحمل أي شحنات.

البروتون والنواة The Proton and the Nucleus:

بحلول أوائل القرن العشرين ظهرت خاصيتان أساسيتان للتركيب الذري الأولى أنها تحتوي على إلكترونات والثانية أنها متعادلة كهربياً مما جعل من المحتم على العلماء أن يفترضوا وجود عدد متساوي من الشحنات السالبة والموجبة. وعلى هذا الأساس افترض طومسون أن الذرة تتكون من كرة متجانسة تحمل عدد من الشحنات الموجبة تنغرس فيها الإلكترونات تماماً كما تنغرس حبات الزبيب في قطعة الكعك الشكل 2. 7. وقد ظل هذا النموذج لتصوير التركيب الذري مقبولا لعدد من السنين.

وفي العام 1910 م قام الفيزيائي النيوزيلاندي ارنست رذرفورد (الذي كان زميلاً لطومسون في جامعة كيمبردج) باستخدام جسيمات ألفا ليحاول أن يفسر التركيب الذري. وبالتعاون مع زميله هانز جيجروأرنست ماردسن قاموا بسلسلة من التجارب تتضمن استخدام صفائح رقيقة من الذهب وغيره من الفلزات كأهداف لقذائف من جسيمات ألفا الصادرة من مصدر مشع الشكل 2. 8. وقد لاحظوا أن معظم جسيمات ألفا قد اخترقت لمركزيها الصفائح ونفذت دون أن تنحرف مع جزء صغير يشكل نسبة قليلة انحرف deflected بزوايا مختلفة بعضها كان بزوايا كبيرة. أما نسبة ضئيلة جداً من جسيمات ألفا

فقد ارتدت إلى الخلف pounced back في نفس الاتجاه الذي انطلقت منه. وهذه المشاهدة الأخيرة كانت أكثر النتائج إثارة للاستغراب. حيث أن نموذج طومسون الذي يفترض توزيعا متجانسا للشحنة الموجبة يحتم أن تنفذ جميع جسيمات ألفا بأقل قدر ممكن من الانحراف. قد علق رذرفورد على النتيجة الأخيرة مستغربا ما حدث بالقول: (كان الأمر أشبه ما يكون بأن تطلق قذيفة بقطر 15 بوصة على منديل ورقي وتجدها قد ارتدت إليك وضربتك).

وقد استطاع رذرفورد لاحقا أن يفسر نتائج تجربة تشتت جسيمات ألفا على الصفائح الفلزية الرقيقة بناءً على تصور جديد للتركيب الذري. تضمن تصور رذرفورد الافتراض أن معظم الذرة تتكون من فراغ وهذا ما يفسر لماذا استطاعت معظم جسيمات ألفا أن تخترق الصفائح بدون أن تنحرف أو بانحرافات بسيطة جدا. وعليه فإن الشحنات الموجبة حسب افتراض رذرفورد يجب أن تكون مركزة في النواة nucleus وهي عبارة عن القلب المركزي الكثيف للذرة. ولذلك فإن مجرد اقتراب أي جسيم من جسيمات ألفا منها سبب ذلك في أن ينحرف الجسيم بزوايا تزيد كلما زاد اقتراب الجسيم من النواة نظرا لحدوث تنافر بينهما لتشابههما في الشحنة. أما الجسيمات التي ارتطمت بالنواة مباشرة فقد ارتدت إلى الخلف بسبب قوة التنافر التي أثرت عليها.

أطلق على الجسيمات ذات الشحنة الموجبة الموجودة في النواة اسم البروتونات. وفي تجربة أخرى وجد أن البروتون يحمل نفس وحدة الشحنة التي يحملها الإلكترون ولكن بـ إشارة مخالفة. وأن كتلته تساوي 1.67262×10^{-24} g أي أنها تكبر عن كتلة الإلكترون بمقدار 1840 مرة.

وقد اتضح للعلماء في هذه المرحلة أن كتلة الذرة مركزة في نواتها في حين أن النواة لا تشغل إلا حيزاً لا يزيد عن $1/1013$ من الحجم الذري وقد أصبحنا في الوقت الحالي نعبر عن الأبعاد الذرية والنووية بأحد وحدات نظام SI التي هي وحدة البيكومتر حيث أن $1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$. بمعنى أن نصف القطر الذري عادة ما يساوي 100 بيكومتر بينما يبلغ نصف القطر النووي $5 \times 10^{-3} \text{ pm}$. وهذه يمكن أن نشبهها بحالة حجم ملعب رياضي كامل شاملاً أرض الملعب والمدرجات فإذا افترضنا أن هذا الحجم كله يمثل الذرة فالنواة ستكون في مركزه فيما لا يزيد عن حجم كرة برجون (دحل) صغير تنتشر حولها الإلكترونات في مسافات متباينة.

ومن الجدير بالذكر أن الإشارة إلى نصف القطر الذري لاتعني بالضرورة أن هناك حدوداً واضحة المعالم للمحيط الخارجي للذرة التي كثيراً ما ينظر إلى هذا المحيط على أنه محيط غائم ومشوش الحدود.

النيوترون The Neutron

لم يستطع نموذج رذرفورد الذري أن يحل مشكلة كبيرة. فمن المعروف أن الهيدروجين وهي أبسط ذرة معروفة وتحتوي فقط على بروتون واحد فقط. بينما نسبة كتلة ذرة الهيليوم يجب أن تكون 2 : 1 (بسبب أن الإلكترونات ذات كتلة خفيفة جدا بالنسبة للبروتون مما يجعل كتلتها يمكن أن تكون مهملة) ولكن في الحقيقة وجد أن النسبة هي 4 : 1 مما جعل رذرفورد يفترض أن هناك جسيمات من نوع آخر توجد داخل النواة وجاء البرهان العملي بواسطة فيزيائي انجليزي هو جيمس شادويك في العام 1932م. حيث قام شادويك باستخدام جسيمات الفا لقذف صفائح رقيقة من البريليوم فانطلقت اشعاعات عالية الطاقة مثل أشعة x من الفلز، وقد بينت دراسات لاحقة أن هذه الاشعاعات كانت مصحوبة بنوع من الجسيمات سماها شادويك النيوترونات حيث أنها كانت جسيمات متعادلة الشحنة لها كتلة أكبر قليلا من كتلة البروتون. وهكذا أمكن حل معضلة نسبة الكتلة، حيث أن نواة الهيليوم تحتوي على بروتونين ونيوترونين بينما تحتوي نواة الهيدروجين على بروتون واحد وليس فيها أي نيوترون.

يوضح الشكل 2 . 9 الموضوع الذي توجد فيه الجسيمات الأساسية (البروتونات والنيوترونات والإلكترونات) في الذرة. مع العلم بأن هناك الكثير من الجسيمات الموجودة في الذرة غير هذه الجسيمات الثلاث المذكورة سابقا

ولكن هذه الجسيمات هي الجسيمات الأساسية التي لها أهمية كبيرة في دراسة الكيمياء. يوضح الجدول 1. 2 كتل وشحنات هذه الجسيمات الأساسية.

2 . 3. العدد الذري وعدد الكتلة والنظائر

Atomic Number, Mass Number and Isotopes

يمكن معرفة الذرات المختلفة والفرقة بينهم بمعرفة عدد البروتونات والنيوترونات فيهم. والعدد الذري هو عدد البروتونات في نواة ذرة أي عنصر، وفي الذرة المتعادلة كهربيا دائما ما يكون عدد البروتونات مساويا لعدد الإلكترونات وبذلك يمكن استخدام العدد الذري لمعرفة عدد الإلكترونات الموجودة في الذرة. ولكن تحديد الخواص الكيميائية لأي عنصر راجع فقط للعدد الذري على سبيل المثال غاز الفلور العدد الذري تسعة مما يعني أن ذرة الفلور تحتوي على 9 بروتونات و 9 إلكترونات. وهذا يعني أيضا أن أي ذرة على أي مكان من الكون تحتوي على 9 بروتونات هي ذرة لعنصر الفلور.

ويعرف عدد الكتلة بأنه العدد الكلي للبروتونات والنيوترونات الموجودة في نواة ذرة أي عنصر. وفيما عدا نواة الهيدروجين الأكثر شيوعا التي تحتوي فقط على بروتون واحد ولا تحتوي على أي نيوترون فإن جميع أنوية العناصر الأخرى تتكون من عدد من البروتونات والنيوترونات. وبصفة عامة يعبر عن عدد الكتلة بالعلاقة

$$\begin{aligned} \text{mass number} &= \text{number of proton} + \text{number neutron} \\ &= \text{atomic number} + \text{number of neutron} \end{aligned}$$

ويحسب عدد النيوترونات في النواة من حاصل طرح عدد البروتونات أو العدد الذري من عدد الكتلة أي $(Z-A)$.

فمثلا عدد الكتلة في ذرة الفلور 19 وعدده الذري 9 بما يعني أن عدد النيوترونات يساوي 10 نيوترون. مع وجوب ملاحظة أن كل من العدد الذري وعدد الكتلة وعدد النيوترونات يجب أن تكون أعداد صحيحة موجبة.

وقد وجد أن ذرات نفس العنصر لا تمتلك بالضرورة دائما نفس عدد الكتلة، وأن كثيرا من العناصر لها نظيرين أو أكثر، حيث تعرف النظائر بأنها أشكال مختلفة لذرات نفس العنصر تحتوي على عدد مختلف من النيوترونات أي أن لها أعداد كتلة مختلفة. على سبيل المثال هناك ثلاث نظائر للهيدروجين، أبسطها هو الذي يمتلك بروتونا واحد فقط، وهناك أيضا النظير الذي يطلق عليه الديوتيريوم الذي يحتوي على بروتون ونيوترون وله عدد الكتلة 2، أما التريتيوم فله عدد الكتلة 3 أي أنه يحتوي على بروتون واحد ونيوترونين.

ومن الأمثلة الشائعة على النظائر هي نظيري اليورانيوم 235 و238 حيث تمثل هذه الأرقام أعداد الكتلة .

يستخدم النظير اليورانيوم 235 في المفاعلات النووية والقنابل النووية الانشطارية. بينما لايمتلك النظير 238 نفس الخواص الانشطارية الموجودة في النظير 235. وفيما عدا الهيدروجين الذي اعطيت نظاره الثلاث أسماء مختلفة فإن تسمية نظائر باقي العناصر المعروفة تكون نسبة إلى عدد كتلة النظير، فمثلا تسمى نظائر اليورانيوم لفظيا كالتالي (يورانيوم مئتين وخمسة وثلاثون uranium two thirty five) و (يورانيوم مئتين وثمانية وثلاثون uranium two thirty eight).

تعتمد الخواص الكيميائية لأي عنصر بشكل أساسي على البروتونات والإلكترونات الموجودة به، أما النيوترونات فليس لها أي تأثير على الخواص الكيميائية تحت الظروف العادية. وهذا يعني أن نظائر العنصر الواحد تمتلك نفس الخواص الكيميائية أي أنها تكون نفس المركبات ولها نفس التفاعلات.

يوضح المثال المحلول 1. 2 كيفية حساب أعداد البروتونات والنيوترونات والإلكترونات في عدد من الأمثلة بدلالة قيم العدد الذري وعدد الكتلة.

2. 4 الجدول الدوري The Periodic Table:

تم اكتشاف أكثر من نصف العناصر المعروفة لدينا في الوقت الحالي منذ القرن التاسع عشر. ومنذ ذلك الحين لاحظ الكيميائيون وجود تشابه كبير في الخواص الكيميائية بين بعض العناصر. وكانت الحاجة إلى ترتيب الكم الكبير من المعلومات المتعلقة بدورية التشابه بين العناصر في كل من الخواص الكيميائية والفيزيائية

هي السبب الأساسي الذي أوجد الحاجة وضع الجدول الدوري الذي هو عبارة عن مخطط كروكي يضع العناصر ذات الخواص المتشابهة في مجموعات. يوضح الشكل 2 . 10 صورة للجدول الدوري الحديث الذي تترتب فيه العناصر بحسب تزايد أعدادها الذرية (الحروف المكتوبة بالخط المحبر تمثل رموز العناصر) وذلك في كل صف أفقي وهذا هو ما يعرف بالدورة period أما الصفوف الرأسية فهي التي تعرف بالمجموعات groups أو العائلات، وذلك نظرا لتشابهها في الخواص الكيميائية. لاحظي أن العناصر ذات الأعداد الذرية 112 و 114 و 116 التي حضرت حديثا لم يطلق عليها أسماء بعد لذلك ليس لها رموز.

يمكن تقسيم العناصر في الجدول الدوري أيضا إلى ثلاث فئات، هي الفلزات واللافلزات وأشباه الفلزات. والفلزات metals هي العناصر التي لها توصيل كهربائي وحراري جيد. أما اللافلزات nonmetals فهي رديئة أو غير موصلة للكهرباء والحرارة. وتمتلك أشباه الفلزات metalloids خواص توصيل كهربائي متوسطة بين الفلزات واللافلزات. وكما يتضح من التقسيم اللوني للمناطق المختلفة في الجدول الدوري أن معظم العناصر الموجودة فيه هي عبارة عن فلزات. مع وجود 17 عنصر لافلزيًا وثمانية عناصر شبه فلزية. كما يمكن ملاحظة أن الخاصية الفلزية للعناصر تقل كلما اتجهنا من اليسار إلى اليمين في كل دورة من الجدول الدوري.

وكثيرا ما يتم الإشارة إلى العناصر كمجموعة بحسب المجموعة الرأسية التي تنتمي إليها. (المجموعة 1A و المجموعة 2A وهكذا) وكثيرا ما تعطى بعض المجموعات أسماء شائعة فعناصر المجموعة 1A تسمى الفلزات القلوية Alkali metals وتسمى أفراد المجموعة 2A الفلزات القلوية الأرضية Alkaline earth metals وتسمى أفراد المجموعة 7A الهالوجينات، ويطلق اسم الغازات النبيلة أو النادرة noble or rare gases على أفراد المجموعة 8A.

يعتبر الجدول الدوري وسيلة مفيدة لربط علاقات التشابه في الخواص بين العناصر المختلفة بطريقة منتظمة تساعد على وضع تنبؤات عن السلوك الكيميائي. وسوف نأخذ نظرة أكثر تفصيلا عن الجدول الدوري في الفصل الثامن.

يوضح الجزء الخاص بـ chemistry in action في الصفحة 54 نبذة عن توزيع العناصر الكيميائية المختلفة في الأرض وجسم الانسان.

2 . 5 الجزيئات والأيونات Molecules and Ions

تتميز الغازات النبيلة في المجموعة 8A عن باقي العناصر جميعا في أنها الوحيدة التي توجد في الطبيعة على هيئة جزيئات وحيدة الذرة أي أنها غازات أحادية الذرة. وفيما عدا ذلك فإن جميع المواد الأخرى تتكون من جزيئات أو أيونات عديدة الذرات.

الجزيئات Molecules

يعرف الجزيء بأنه تجمع لذرتين أو أكثر بارتباط أساسه قوة كيميائية (أي ما نعرفه باسم رابطة كيميائية). يحتوي الجزيء عادة على ذرات من نفس العنصر أو ذرات من عناصر مختلفة تجتمع مع بعضها بنسب ثابتة كما يحدد ذلك قانون النسب الثابتة الذي ذكرناه سابقا. وعلى هذا الأساس يجب أن ننوه إلى أنه لانستطيع أن نعتبر أن كل جزيء يمثل مركبا بالضرورة فمثلا غاز الهيدروجين يوجد على هيئة جزيئات ثنائية الذرة وهذا هو الشكل الذي يوجد عليه العنصر بشكل طبيعي. بينما الماء الذي تتكون جزيئاته من ذرة أكسجين وذرتي هيدروجين فهو مركب. وكما أن الذرات يجب أن تكون متعادلة كهربيا فإن الجزيئات كذلك.

يسمى جزيء الهيدروجين جزيء ثنائي الذرة لأنه يتكون من ذرتين فقط. ومثله جزيئات الأكسجين O_2 والنيتروجين N_2 وعناصر الهالوجينات (انظري الكتاب لمعرفة الصيغ). وبالطبع يمكن أن تكون الجزيئات ثنائية الذرة مكونة من ذرتين مختلفتين كما في مركبات كلوريد الهيدروجين HCl وأول أكسيد الكربون CO .

أما الغالبية العظمى من الجزيئات فهي تتكون من أكثر من ذرتين سواء كانت متشابهة مثل جزيء الأوزون O_3 أو غير متشابهة مثل جزيء الماء H_2O أو جزيء الأمونيا NH_3 .

الأيونات Ions:

يعرف الأيون بأنه ذرة أو مجموعة من ذرات لها شحنة كلية أما سالبة أو موجبة. أما العدد الكلي من الشحنة الموجبة التي يحملها البروتون داخل النواة فهي تبقى ثابتة ولا تتغير بالتغيرات الحادثة في التفاعلات الكيميائية العادية، ولكن التغير يحدث بفقد أو كسب الإلكترونات ذات الشحنة السالبة. يتكون نتيجة فقد إلكترون أو أكثر من ذرة متعادلة تكون ما يعرف بالكاتيون cation وهو الأيون الذي يحمل شحنة كلية موجبة. فمثلا يمكن لذرة الصوديوم Na أن تفقد بسهولة إلكترون ليتكون كاتيون الصوديوم الذي يمثل كالتالي Na^{+} .

ومن جهة أخرى فإن الأنيون anion هو الأيون الذي يحمل شحنة كلية سالبة نظرا لزيادة عدد الإلكترونات السالبة. وذلك كما في حالة الكلور Cl الذي يمكن أن يكتسب إلكترون ليصبح أنيون الكلوريد Cl^{-} .

يطلق على كلوريد الصوديوم (ملح الطعام) مركب أيوني لأنه مكون من كاتيونات وأنيونات.

يمكن للذرة أن تفقد أو تكتسب أكثر من إلكترون والجدول 2 . 11 يوضح أمثلة على هذا مع أمثلة أخرى موجودة في الكتاب، هذا النوع من الأيونات يسمى أيون وحيد الذرة. ومن الجدول 2. 11 يتضح أنه في فيما عدا بعض الاستثناءات فإن الفلزات تعتمد إلى تكوين كاتيونات، وتتكون الأنيونات من اللافلزات.

هذا بالإضافة إلى حالة ما تتحد ذرتين أو أكثر لتكون أيونات تحمل شحنات سالبة أو موجبة .

2. 6 الصيغ الكيميائية Chemical Formulas:

يستخدم الكيميائيون الصيغ الكيميائية chemical formula للتعبير عن تكوين المركبات الجزيئية والأيونية بدلالة الرموز الكيميائية للعناصر. والمقصود بتكوين الجزيء نسب الذرات إلى بعضها البعض إلى جانب نوع الذرات الموجودة في الجزيء وهنا سنهتم بنوعين من الصيغ - الصيغ الجزيئية والصيغ الأولية.

الصيغ الجزيئية Molecular Formulas

توضح الصيغة الجزيئية Molecular formula العدد الصحيح من ذرات كل عنصر يدخل في تركيب أصغر وحدة للمادة وهي الجزيء. وقد وضعنا صيغ كيميائية لكل جزيء ناقشناه فيما سبق. أي أن الصيغة الجزيئية للهيدروجين هي H_2 وللأكسجين هي O_2 وللأوزون O_3 وللماء H_2O . يمثل العدد السفلي المجاور لرمز العنصر عدد ذرات هذا العنصر في الصيغة الكيميائية الممثلة للجزيء. لاحظي أننا لم نضع أي رقم عند ذرة الأكسجين في جزيء الماء إذ من المفهوم أن هذا يمثل وجود ذرة واحدة حيث أن الرقم واحد لا يكتب أبداً في الصيغ. يسمى كل من الأكسجين O_2 والأوزون O_3 متأصلات allotropes للأكسجين.

وتعرف المتأصلات بأنها شكلين أو أكثر يمكن أن يوجد عليها العنصر الواحد. وتظهر ظاهرة التأصل في عدد آخر من العناصر من أشهر الأمثلة عليها متأصلات الكربون في الشكلين الألماس diamond والجرافيت graphite اللذان يبديان اختلافات واضحة عن بعضهما البعض في الخواص الفيزيائية التي تنعكس على كل من المظهر الخارجي وكذلك على أسعارهما.

الصيغ الأولية Empirical Formulas

يستخدم مركب فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide كعامل مطهر وفي عمليات إزالة اللون للأنسجة والشعر. لهذا المركب الصيغة الجزيئية H_2O_2 التي تعني أن كل جزيء منه يحتوي على ذرتي هيدروجين وذرتي أكسجين أي أن النسبة بينهما هي 2 : 2 أي 1 : 1 وهذه القيمة الأخيرة هي التي تمثل نسبة الذرات في الصيغة الأولية للجزيء التي هي OH. وعليه فإن الصيغة الأولية Empirical formulas هي التي تعطي الذرات المكونة للجزيء ونسب وجودهم بأصغر نسبة أرقام صحيحة ولكنها ليست بالضرورة العدد الصحيح للذرات. ويمكن أيضا أن نأخذ جزيء الهيدرازين N_2H_4 المستخدم كوقود للصواريخ، كمثال آخر في هذا المركب نسبة عدد ذرات النيتروجين إلى الهيدروجين هي 1 : 2 أي أن الصيغة الأولية له هي NH_2 وتمثل الصيغة الجزيئية العدد الحقيقي لذرات النيتروجين والهيدروجين.

تعتبر الصيغ الأولية أبسط صورة لصيغة كيميائية تكتب باختزال الأرقام الممثلة لعدد الذرات في الجزيء إلى أبسط رقم صحيح. ولكن الصيغ الكيميائية هي الشكل الحقيقي لصيغة المركب. فإذا عرفنا صيغة المركب الكيميائية سهل علينا معرفة صيغته الأولية ولكن العكس غير صحيح. وعلى هذا يبرز التساؤل إذن لماذا يهتم الكيميائيون كثيرا بمعرفة الصيغ الأولية وكما سنرى لاحقا في الباب الثالث فإن التحاليل الكيميائية للمركبات المجهولة غالبا ما تعطي قيم العدد ذرات الصيغة الأولية التي بقدر آخر من المعلومات يمكن استخدامها لمعرفة الصيغة الجزيئية.

ومن الجدير بالذكر أن لكثير من المركبات صيغة أولية تتفق تماما مع الصيغة الجزيئية للمركب. وذلك مثل جزيئات الماء والأمونيا وثاني أكسيد الكربون والميثان.

يوضح المثالين المحلولين 2 . 2 و 3. 2 طرق كتابة الصيغ الجزيئية من نماذج جزيئية موضحة في الأشكال المقابلة وطريقة كتابة الصيغة الأولية.

صيغ المركبات الأيونية Formula of Ionic Compounds

غالبا ما تتفق صيغ المركبات الأيونية مع صيغتها الأولية وذلك بسبب أن المركبات الأيونية لا تتكون من وحدات جزيئية منعزلة. على سبيل المثال إذا أخذنا مركب كلوريد الصوديوم NaCl الذي يتكون من كاتيون الصوديوم Na^+ وأنيون الكلوريد Cl^- بأعداد متساوية تماما تترتب في شبكات ثلاثية الأبعاد الشكل 2 . 13. وفي هذا المركب تكون نسبة الكاتيونات إلى الأنيونات مساوية 1 : 1 أي أن المركب متعادل كهربيا.

وكما يتضح من الشكل 2 . 13 فإن كاتيون الصوديوم ليس مرتبطا بأيون كلوريد واحد ولكنه في الحقيقة محاط بستة أيونات كلوريد والعكس أيضا. وعليه فإن NaCl هي الصيغة الأولية لمركب كلوريد الصوديوم. وقد تختلف الصيغة الفعلية في مركبات أيونية أخرى ولكن ترتيب الأيونات يظل بشكل يضمن التعادل الكهربائي. لاحظي أن الشحنات للكاتيون والأيون لا تكتب على الصيغة الجزيئية للمركب الأيوني.

وليكون المركب الأيوني متعادلا يجب أن يكون مجموع الشحنات على الكاتيون والأيون مساويا للصفر. فإذا كانت القيمة العددية للشحنة على الأيون مختلفة عن القيمة العددية للشحنة الموجودة على الكاتيون فإننا نطبق القاعدة التالية : توضع قيمة الشحنة على الكاتيون مكان عدد الذرات الخاص بالأيون وتوضع قيمة شحنة الأيون مكان عدد الذرات الخاص بالكاتيون.

أما إذا كانت القيم متساوية فلا يكتب أي شيء وكذلك لو كانت قيمة الشحنة 1 فهي لا تكتب أيضا. للأمثلة التمارين انظري الكتاب صفحة 58.

2 . 7 تسمية المركبات Naming Compounds

عندما كانت الكيمياء علما ناشئا كان عدد المركبات المعروفة محدودا وكان من السهل حصرهم وحفظ أسمائهم وكان الاسم يطلق على المادة بناءا على مظهرها أو خواصها أو المصدر الذي استخرجت منه أو استخداماتها، كما في المركبات الآتية :

حليب المغنيسيا milk of magnesia

الغاز المضحك laughing gas

الحجر الجيري limestone

الصودا الكاوية caustic soda

صودا الغسيل washing soda

صودا الخبز baking soda

ولكننا في الوقت الحالي نمتلك أكثر من 20 مليون مركب كيميائي مما يجعل استظهار اسماءهم عملية شائعة لو لم تكن هناك طريقة محددة للقواعد لإطلاق الأسماء عليهم وهذا ما جعل العلماء يتفقون على مجموعة من القواعد للتسمية هذه القواعد أصبحت مقبولة من العلماء في شتى أنحاء العالم مما سهل تسمية أي مركب بطريقة متفق عليها سهلت دراسة علم الكيمياء وتبادل المعلومات بين الدارسين عبر العالم. وقبل أن نبدأ في وضع قواعد عملية التسمية nomenclature فإن علينا تحديد ما إذا كانت المادة عضوية أو غير عضوية. فالمادة العضوية هي المادة التي تحتوي على كربون مرتبط عادة بهيدروجين أو نيتروجين أو أكسجين أو كبريت. وفيما عدا ذلك فإن جميع المواد الأخرى التي فيها عناصر أخرى هي مواد غير عضوية، ولكن هناك بعض الاستثناءات فمثلا اتفق على اعتبار المركبات الآتية مركبات غير عضوية رغم احتواءها على كربون.

المركبات الأيونية Ionic Compounds

حددنا في البند 2 . 5 أن المركبات الأيونية تتكون من كاتيونات وأنيونات. وهنا يجب أن ننوه إلى أنه فيما عدا أيون الأمونيوم NH_4^+ فإن جميع الكاتيونات هي أيونات موجبة لفلزات. وعند التسمية لا يختلف اسم الكاتيون عن اسم الفلز الذي تكون منه. ويمكن اعتبار العديد من المركبات الأيونية أنها مركبات ثنائية binary compounds أو أنها مركبات تكونت من عنصرين. وفي هذا النوع من المركبات يسمى أولا الكاتيون يتبعه اسم الأنيون المشتق من العنصر اللافلزي (عكس الترتيب للتسمية في اللغة العربية فنحن نقول كلوريد الصوديوم وبالانجليزية يقال sodium chloride) وكما هو ملاحظ فإننا لتسمية الأنيون نضع النهاية "يد" على اسم العنصر اللافلزي فيصبح الكلور كلوريد وبالمثل بالانجليزية تضاف النهاية ide بعد اسم اللافلز وهو في المثال السابق chloride وبالمثل في الحالات الآتية :

Potassium bromide KBr

Zinc iodide ZnI_2

Aluminum oxide Al_2O_3

يوضح الجدول 2 . 2 تغير اسماء الأنيونات المتكونة للفلزات الجدول الدوري مقسمة حسب مجموعات كل عنصر في الجدول الدوري.

وتستخدم النهاية يد ide أيضا لمجموعات أنيونية تحتوي على عناصر مختلفة مثل مجموعة الهيدروكسيد OH^- hydroxide ومجموعة السيانيد CN^- cyanide. وبذلك يسمى المركب LiOH هيدروكسيد الليثيوم lithium hydroxide ويسمى KCN سيانيد البوتاسيوم Potassium cyanide هذا النوع من المركبات يسمى المركبات الثلاثية ternary compounds بمعنى أن المركب يحتوي على 3 عناصر. يوضح الجدول 2 . 3 قائمة بأسماء عدد من الكاتيونات والأنيونات الشائعة.

ملاحظه هامة جدا - اسماء العناصر الموجودة في الحالة الغازية باللغة الانجليزية تحتوي على النهاية جين gene التي تعني غاز هنا تكون اضافة النهاية "يد" على أصل الاسم فقط فنحن نقول هيدريد لأنيون الهيدروجين H^- ونتريد لأنيون N^{3-} وأكسيد للأنيون O^{2-} .

تتميز العناصر الانتقالية بقدرتها على اتخاذ اكثر من عدد تأكسد على سبيل المثال يتخذ الحديد iron عدد تأكسد ثنائي في الأيون Fe^{2+} وعدد تأكسد ثلاثي Fe^{3+} وقد كان الكيميائيين فيما مضى يفرقون بين حالتي التأكسد هذه باستخدام النهاية وز ous بعد اسم الفلز لحالة التأكسد الأقل فيقال حديدوز أو ferrous للأيون Fe^{2+} وتستخدم النهاية يك ic بعد اسم الفلز لحالة التأكسد الأعلى ويصبح الأيون Fe^{3+} حديديك أو ferric.

والمشكلة في هذه الطريقة أنها لاتعطي فكرة عن عدد التأكسد للفلز فلا تقدم أي مساعدة في معرفة عدد التأكسد من الاسم فقط فمثلا أيونات النحاسيك هي الاسم الذي يطلق للنحاس في حالة التأكسد الثنائية Cu^{2+} بينما الحديدك هو اسم الحديد في حالة تأكسده الثلاثية. وهناك بعض الفلزات (مثل المنجنيز) تظهر لها العديد من حالات التأكسد وليس فقط حالتين ليكون التمييز بينهما بطريقة "وز" و "يك".

أما الطريقة الجديدة لتسمية هذا النوع من الأيونات بطريقة تسمح باظهار عدد تأكسد الفلز فهي طريقة العالم ستوك Stock التي تتضمن كتابة اسم الفلز متبوعا بقيمة عدد تأكسده بالأرقام الرومانية بين قوسين دائريين على أن لا تترك مسافة بين آخر حرف في اسم الفلز والأقواس التي تحتوي على عدد التأكسد.

المركبات الجزيئية Molecular Compounds

تتميز المركبات الجزيئية أنها بعكس المركبات الأيونية توجد على هيئة جزيئات منفردة. وهي عادة ما تتكون من عناصر غير فلزية (لافلزات أو أشباه فلزات) (الشكل 2 . 10).

العديد من المركبات الجزيئية تكون على هيئة مركبات ثنائية لذلك فإن تسميتها تشبه طريقة تسمية المركبات الأيونية الثنائية. حيث يسمى أول عنصر في الصيغة أولا ثم يسمى العنصر الثاني بإضافة النهاية "يد" أو ide لأصل اسم العنصر.

ومن المتعارف عليه أن بعض أزواج العناصر تكون أكثر من مركب. وللتمييز بين هذه الحالات نستخدم البادئات الاغريقية Greek prefix الموجودة في الجدول 2. 4 للتعبير عن عدد ذرات العناصر الموجودة التي من أمثلتها أكاسيد الكربون والكبريت والنيروجين.

مع وجوب اتباع القواعد التالية :

تُحذف البادئة mono التي تعني أحادي عند تسمية العنصر الأول مثلا المركب PCl_3 يسمى phosphorus trichloride وليس monophosphorus trichloride حيث أن غياب البادئة mono في حالة تسمية العنصر الأول تعني وجود ذرة واحدة منه. في حالة تسمية الأكاسيد يحدث في بعض الأحيان أن يحذف الحرف a من نهاية البادئة مثلا في حالة تسمية N_2O_4 يسمى dinitrogen tetroxide وليس dinitrogen tetraoxide.

يشذ عن قاعدة استخدام البادئات لأرقام العناصر في المركبات التي تحتوي على هيدروجين التي تعرف عادة باسماءها الشائعة. للأمثلة انظري الكتاب. لاحظي من الأمثلة أنها لا تتبع قواعد معينة حتى في طريقة كتابتها صيغها (قارني بين الماء وكبريتيد الهيدروجين) ولكنها تحفظ كما هي.

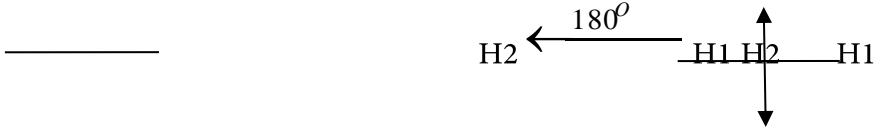
التماثل

التماثل (symmetry)

صفه تمتاز بها الجزيئات التي يمكنها التواجد بوضعيات في الفراغ باكثر من اتجاه ولا يمكن التمييز بين هذه الاوضاع بحيث يمكننا وصف هذه الجزيئه باي وضعيه من هذه الاوضاع ويعتمد مقدار تماثل الجزيئه على توفر المجاميع او الذرات المتشابهه وموقعها في الجزيئه واتجاهها الفراغي حول مركز الجزيئه .

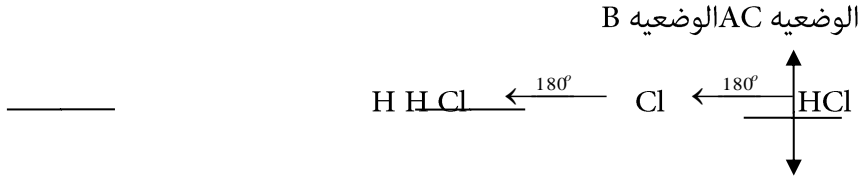
لناخذ جزيئه الهيدروجين H_2 وجزيئه HCl ونرى مقدار التماثل فيهما:

الوضعيه A الوضعيه B



الوضعيه \approx A الوضعيه B بعمليه واحده فقط دوران حول المحور نصف دوره كامله

180O الوضعيتان لايمكن التمييز بينهما:



الوضعيه A تكافأ الوضعيه B بعمليتين دوران حول المحور بدوره كامله 360O.
وبهذا يمكن القول ان التماثل في جزيئة H2 اعلى من التماثل في جزيئة HCl

بين A و C هناك تمييز بين الوضعيتين لان H تقع باتجاه المحور X في الوضعيه
A في حين تقع باتجاه المحور -X في الوضعيه C بين A و B الوضعيتان لايمكن التمييز
بينهما اي متشابهتان تماما.
عنصر التماثل :

هو عنصر هندسي يتواجد في الجزيئه او يتقاطع معها والتي تتم من خلاله
عمليات التماثل التي توصلنا الى لايمكن التمييز بينها وبين الوضعيه الاوليه , ويرمز له
بحرف باللغه الانكليزيه متفق عليه .
ملاحظه :

يجب معرفة الشكل الهندسي الفراغي للجزيئه قبل البدء باستخراج عناصر
التماثل .

عملية التماثل :

هي عملية دورانية او انعكاسيه او دورانية انعكاسيه حول عنصر التماثل تنقل ذره الى موقع ذره اخرى مشابهه لها وتكرر عمليات التماثل حتى رجوع الجزيئه الى وضعيتها الاصلية وعدد عمليات الدوران توضع كرقم اعلى رمز عنصر التماثل مثلا C2 فالرقم 2 يعنى ان هناك عمليتين دوران اجریت حول المحور C .

مجموعة التماثل point group :

هي تمثل مجموعة عمليات التماثل التي اجریت على جزيئة ما وادت بها الى ان تعود الى وضعيتها الاصلية ويرمز لها برمز سمي رمز Schoenflies نسبة الى العالم الذي وضعه .

عناصر التماثل :

يوجد خمس انواع من عناصر التماثل هي :

مركز التماثل او مركز الانقلاب (center of symmetry or inversion center)

ويرمز له بالحرف i

محور الدوران (rotation axis) ويرمز له بالحرف c

مستوي التماثل أو مستوي المرآة (plane of symmetry or mirror plane) ويرمز

له σ

محور الدوران الانعكاسي (rotation reflection axis) ويرمز له بالرمز s

الهوية (identity) ويرمز له بالرمز E

مركز التماثل i :

يقال ان لجزيئه ما مركز تماثل اذا امكن تحريك كل ذره من ذراتها من خلاله الى الجبهه الاخرى على نفس الاستقامه والى نفس البعد الاول فتقع على ذره من نفس النوع , لمرك الجزيئه التي لها مركز تماثل تكون فيها الذره الموجوده في الاحداثي (x , y) هناك ذره اخرى بنفس النوع في الاحداثي (-x , -y) ونلاحظ ان هاتين النقطتين المستقيم الواصل بينهما يمر بنقطه الاصل في الاحداثي الديكارتي (مركز التماثل) , وقد يكون ذره مركزيه أو منتصف اصره مركزيه أو منتصف سطح جزيئه ذات شكل هندسي متناظر (مربع , مستطيل , مسدس , مثنى) .

أمثله : جزيئات BeH_2 و N_2O_2

نلاحظ ان ذرات الاوكسجين تقعان على نفس البعد عن نقطه الاصل (مركز التماثل) وبنفس الاستقامه وكل ذره هي معكوس احداثيات الذره الاخرى , وكذلك بالنسبه لذرات النيتروجين وايضا نفس الشئ ينطبق على ذرتي الهيدروجين في حين لو اخذنا الجزيئه BCl_3 فهي لا تحتوي على مركز تماثل حيث نلاحظ ان معكوس احداثيات اي ذره من ذرات الكلور لايحتوي على ذره كلور يجب ان تكون جميع الذرات لها معكوس مشابه اي ذره مشابهه عبر مركز الجزيئه لكي يتحقق للجزيئه عنصر تماثل والذي هو مركز التماثل .

س : بين اي من الجزيئات الاتيه لها مركز تناظر :

,C₂H₂ , C₃H₆ , H₂O , C₂HCl₂Br , cis – Pt(NH₃)₂Cl₂ , cyclobutan ,
SF₆ , SF₅ , benzene , CH₄ , trans – C₂H₂Br₂Cl₂ , OH⁻ , Cl₂ , H₂O₂
cyclopentan ,

محور الدوران C :

هو خط مستقيم وهمي (محور) وهو على نوعين الاول يمر من خلال الجزيئه والثاني يكون عمودي على مستواها الافقي , اذا امتلكت هذا المستوى , والمحور الثاني هو المحور الرئيسي (بحيث اذا دارت هذه الجزيئه حوله بزوايه معينه ب n من المرات نتج عن ذلك جزيئه لايمكن تمييزها عن الجزيئه الاصليه (اي ترجع الجزيئه الى وضعيتها الاوليه) , وتمثل عدد مرات الدوران او عدد عمليات التماثل برقم يوضع على الجبهه اليمنى السفليه من الحرف C , وفي بداية الحرف يوضع رقم يمثل عدد المحاور .

مثلا 2C₃ : محورين دوران للجزيئه , تجرى حول المحور ثلاثة عمليات تماثليه

استخراج عدد مرات الدوران (عمليات التماثل) :

ان الزوايه حول المحور تساوي 360 درجه , وان المحور قد يكون عمودي على مستوي الجزيئه (المحور الرئيسي) واعتياديا يكون محور واحد , وقد يقع في مستوي الجزيئه ومنطبقا على احد الاواصر بين الذره المركزيه والذرات الاخرى واعتياديا تتواجد في الجزيئه عدة محاور من هذا النوع ,

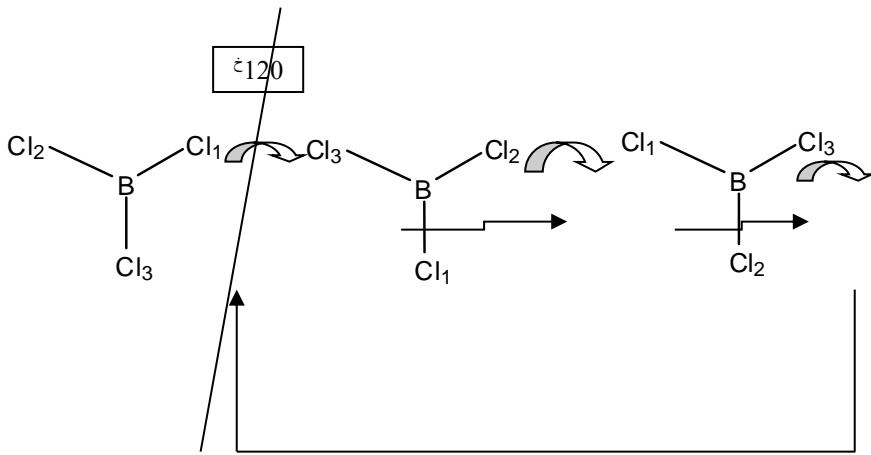
وبما ان عملية التماثل هي نقل ذره الى موقع ذره مشابهه فان عدد مرات النقل التي توصلنا الى وضعية الجزيئه الاصليه هي عدد مرات الدوران ويمكن استخراجها حسابيا من القانون ك

$$n = 360 \div \text{rotation} \dots \text{angle}$$

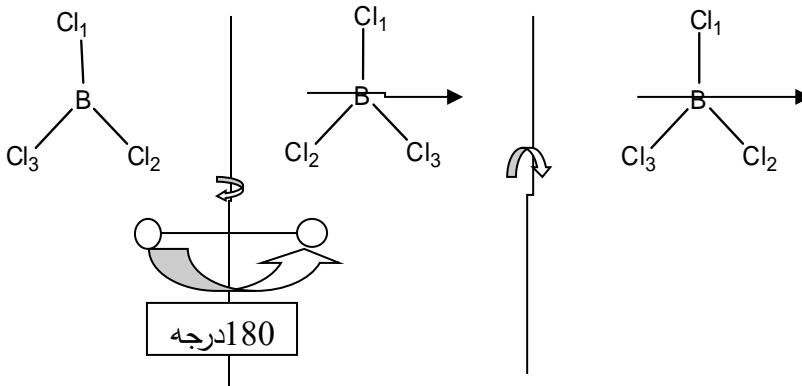
زاوية الدوران :

هي الزاويه حول محور الدوران التي من خلالها تنتقل ذرة ما الى اقرب ذره مشابهه مجاوره وهي تتكرر حتى تصل هذه لمركزي ه مكانها الاول فلو كانت زاوية الدوران للذرات 90 درجه حول محور عمودي على مستوي الجزيئه فان n تساوي 360 / 90 = 4 , لذلك يرمز لهذه العمليه وعنصر تماثلها ب C4.

وفي حالة كون المحور يقع في مستوي الجزيئه فهنا نذكر عدد المحاور في بداية الحرف والجزيئه السابقه يكون عنصر التماثل الاخر لها هو 2C2 (الجزيئه هي مربع مستوي XY4)

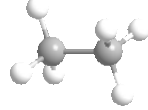


المحور عمودي على مستوي الجزيئه وتحدث حوله ثلاث عمليات تماثليه للوصول الى الوضعيه الاصليه فيكون التماثل C3
 ملاحظه : ان هذه الجزيئه تقع جميع ذراتها في مستوي واحد فهناك محاور دوران ضمن هذا المستوي عددها ثلاثه كل محور يقع بامتداد كل اصره



عمليات تماثل تجري حول كل محور فيكون عنصر التماثل $3C_2$

مثال : اوجد انواع محاور التناظر للجزيئه B_2Cl_3 ؟



ملاحظات :

الذرات التي يمر خلالها محور الدوران لاتغير مواقعها اثناء عمليات التماثل (الدوران حول المحور) .

المحور الذي يمر باستقامة اصرتين عبر مركز التناظر تكون عدد مرات الدوران (عمليات

التماثل) مالا نهائيه وعنصر التماثل C^∞

الازواج الالكترونية غير التأصريه لاتدخل في حسابات التماثل

س : اوجد محاور التناظر للجزيئات الاتيه :

PF_3 , C_5H_5 , SO_2F_2 , CO_2 , XeO_4 , $Co(CN)_6^{3-}$

مستوي التماثل σ :

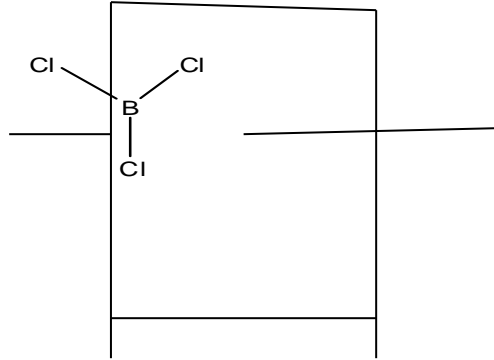
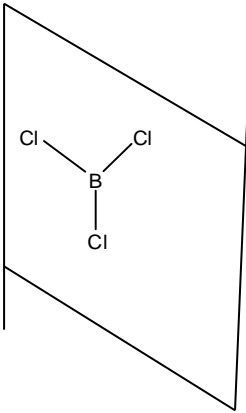
هو المستوي الذي يشطر الجزيئه بطريقة ما بحيث ان جزئها في جانب منه هو صوره مرآتيه للجزئها في الجانب الثاني له .

أنواع مستويات التماثل :

مستوي تماثل هو نفسه مستوي الجزيئه التي ذراتها تقع في مستوي واحد ويرمز له $h\sigma$ (horizontal افقي) واذا احتوت عليه الجزيئه فهو واحد على الاغلب ويكون عمودي على محور الدوران الرئيسي للجزيئه (n له اكبر ما يمكن) ويتوفر في الجزيئات التي تحتوي على ذرات متشابهه في النوع والموقع الفراغي الانعكاسي حول الذره مركزي هاو مركز التماثل .

مستويات تشطر الجزيئه الى قسمين متماثلين وهذه المستويات تمر من خلال الجزيئه ويرمز له $v\sigma$ (vertical عمودي) وهذه المستويات تكون عموديه على مستوي الجزيئه ويذكر عدد المستويات برقم في بداية الرمز , الجزيئات الخطيه يكون عدد

المستويات الافقيه لها مالا نهائيه وعنصر التماثل لها $\infty \delta_v$



مستويات تشطر الجزيئه الى قسمين متماثلين وينصفان الزوايا التي تتكون بين محورين

افقيين متعامدين C2 تحتويهما الجزيئه ويرمز له $d\sigma$

س : اوجد مستويات التماثل للجزيئات الاتيه :

CH_3Cl , H_2O , PF_5 , BCl_3 , HCl , C_5H_5 , CH_2ClBr , SO_2F_2

محور الدوران الانعكاسي S :

هو عنصر تماثل مكون من محور تماثل ومستوي افقي متعامدان مع بعضهما وكلاهما

ينتجان عملية التماثل المتضمنه دوران حول المحور متبوع بانعكاس عبر المستوي ,

ويرمز له بالحرف S واسفله رقم يبين عدد طيات محور الدوران المتبوعه بالانعكاس

وفي بدايته رقم يشير الى عدد المحاور التي ممكن ان تشترك بالعملية التماثليه , العملية

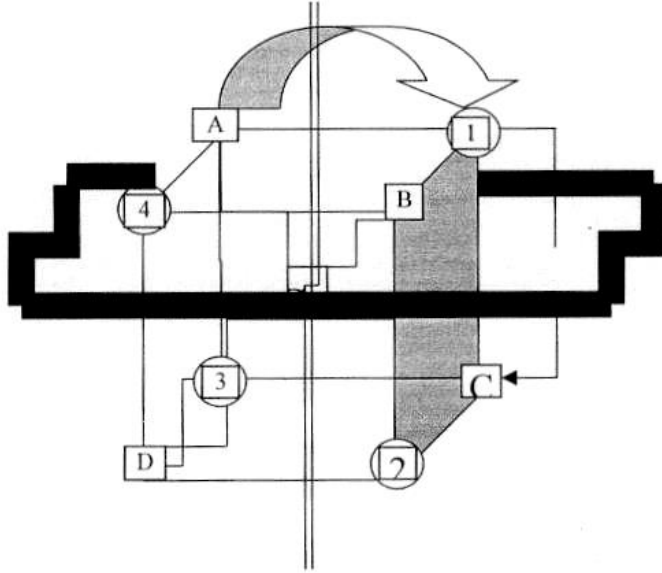
تتضمن طيه حول محور متبوعه بانعكاس عبر مستوي .

تنقل ذره الى موقع ذره ثانيه مشابهه وتنتهي عملية التماثل حتى الوصول الى موقعها

الاولي .

لنأخذ جزيئة الميثان ذات الشكل رباعي السطوح والتي تقع ذرات الهيدروجين على

اركان مكعب كما في الشكل :



لنتابع الذره A طيه حول المحور تاخذ الموقع 1 انعكاس عبر المستوي تاخذ مكان الذره C , ثم طيه حول المحور تاخذ الموقع 2 ثم انعكاس عبر المستوي تاخذ موقع الذره B , ثم طيه حول المحور تاخذ الموقع 4 ثم انعكاس عبر المستوي تاخذ موقع الذره D , ثم طيه حول المحور تاخذ الموقع 3 ثم انعكاس عبر المستوي ترجع الى وضعها الاول
عدد الطيات المتبوعه بالانعكاس هي 4 وبما ان هناك ثلاثة محاور يمكن ان يحدث عندها التماثل , لذلك يكون عنصر التماثل 3S4

س : اوجد نوع وعدد محاور الدوران الانعكاسيه للجزيئات الاتيه :

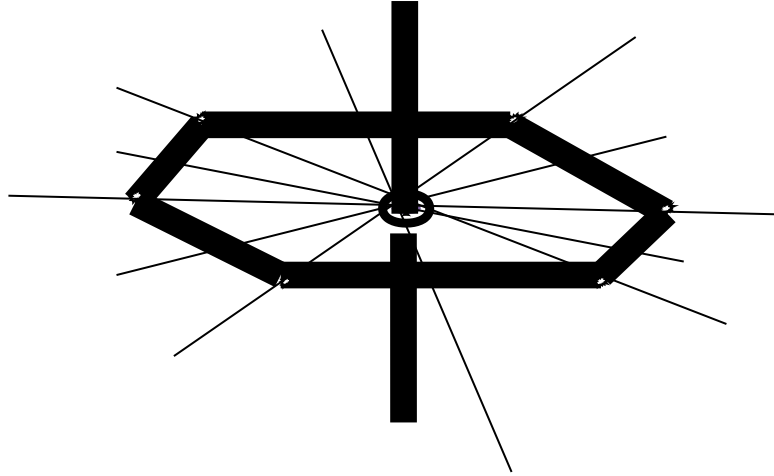
PF_6 , SF_6 , C_2H_4 , $trans - Co(NH_3)_4Cl_2$, C_2H_6 , BF_3

الهويه E :

وهي عنصر التماثل الذي اذا لامتلكه الجزيئه فهذا يعني ان لوجود لها , حيث لاتجري اي عملية تماثل لتحقيق الهويه ولكل جزيئه هويتها .

مثال : اوجد عناصر التماثل لجزيئة البنزين ؟

الحل : نرسم الشكل الهندسي الفراغي للجزيئه



المحاور : المحور الرئيسي C_6 , المحاور في مستوي الجزيئه $6C_2$

المستويات : σ_h , σ_v

مجموعات التماثل (point groups) :

هي رمز يدل على مجموعه من عناصر التماثل تتواجد في الجزيئه, لذلك صنفنا عناصر التماثل اعتمادا على نوعها الى مجاميع سميت مجاميع التماثل ورمز المجموعه يدل على الانواع الرئيسيه لعناصر التماثل التي تحتويها , لذلك تعرف مجموعه التماثل للجزيئه بانها المجموعه الكامله من عمليات التماثل والتي تنفذ على الجزيئه , وهي :

مجموعة التماثل	الوصف
C ₁	الجزيئه لا تحتوي اي عنصر تماثل (chiral center)
C _s	= تحتوي فقط على مستوي تماثل
C _i	= تحتوي فقط على مركز تماثل
C _n	= تحتوي فقط على محور تماثل ذو n من الطيات
C _{nh}	= تحتوي على محور تماثل ومستوي افقي
C _{nv}	= تحتوي على محور تماثل ومستوي عمودي
D _n	= تحتوي على المحور العمودي على مستوي الجزيئه متعامدا مع المحاور التي ضمن مستوي الجزيئه
D _{nh}	= تحتوي على المحاور المتعامده وعلى المستوي الافقي المتعامد مع المحور الرئيسي

Dnv	= تحتوي على المحاور والمستوي الافقي والمستوي العمودي
Dnd	= تحتوي على المحاور والمستويات $d\sigma$ التي تنصف تلك المحاور
Sn	= تحتوي على محاور الدوران الانعكاسيه فقط.
Td	= لها شكل رباعي السطوح وفيها عناصر تناظر اخرى
Oh	= لها شكل ثماني السطوح وفيها عناصر تناظر اخرى
Ih	= لها شكل icosahedrons مثل $B_{12}H_{12}$

ملاحظه : راجع كتاب :

Physical Chemistry by F.Daniels and R.A.Alberty 4E P.434

س : اكمل الفراغات الاتيه :

عناصر التناظر؟	مجموعة التناظر	الجزئته
	C1	CHBrCl
	CS	CH ₂ ClF
	Ci	C ₂ Cl ₂ Br ₂ H ₂
	C ₂	H ₂ O ₂
	C _{2v}	CH ₂ Cl ₂
	C _{3v}	CH ₃ Cl ₃
	C _{4v}	XeOF ₄
	C _{∞v}	CO
	C _{2h}	C ₂ H ₂ Cl ₂
	D _{3h}	BF ₃
	D _{4h}	مربع مستوي Pt(Cl) ₄
	D _{∞h}	C ₂ H ₂
	D _{2h}	C ₃ H ₄

	D3h	C2H6
	C3h	B(OH)3
	D2h	C2H4
	Td	CH4
	Oh	SF6
	Ih	B12H12

الحسابات الكيميائية

يلاحظ الإنسان كثيراً من الظواهر في الكون ويرغب في دراستها بشكل مفصل، وللوصول إلى ذلك لابد له من عمل إحصائيات وإجراء حسابات حتى يستطيع التعبير عن الظاهرة بشكل دقيق، ويتمكن من مقارنتها بظواهر أخرى. ولذلك نجد أن غالب العلوم يرتبط بها جانب رياضي بالإضافة إلى الجانب الوصفي الذي يوضح ظواهرها. ومن هذه العلوم الكيمياء؛ فالإنسان لاحظ كثيراً من الظواهر والتفاعلات والخواص الكيميائية في الكون منذ الأزل، وللتوسع في فهمها سعى الإنسان إلى دراسة الجانب الحسابي لهذه الظواهر والتفاعلات ليتعرف بشكل دقيق على كميات المواد المتفاعلة والنواتج، والمكونات الدقيقة لهذه المواد بالإضافة إلى خصائصها ليتمكن من مقارنتها والاستفادة تطبيقياً منها بشكل صحيح ودقيق.

وسنعرض في هذا الفصل مقدمة عن التفاعلات الكيميائية والحسابات المرتبطة بها تساعدنا على معرفة النسب الصحيحة التي يجب خلط المواد الكيميائية بها عند إجراء التفاعلات، وكذلك سنتعرف على النسب الوزنية للعناصر المختلفة في المركبات، وسنعرض في النهاية للمردود النظري والمردود الحقيقي للتفاعلات الكيميائية لتتعرف على كفاءة هذه التفاعلات.

التفاعل الكيميائي

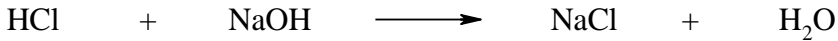
التفاعل الكيميائي هو عبارة عن التغيرات التي تحصل عندما تتفاعل العناصر أو المواد الكيميائية مع بعضها البعض لتكوين مركبات جديدة. وفي العادة تختلف المركبات المكونة في مظهرها وخصائصها عن المواد التي تكونت منها. ومن أمثلة التفاعل بين العناصر تفاعل معدن الصوديوم الصلب الفضي اللون النشط كيميائياً مع غاز الكلور الأصفر اللون والسام ليعطي مركب كلوريد الصوديوم (ملح الطعام) الصلب الأبيض اللون الذي يضاف إلى الأطعمة لإعطائها الطعم المقبول.

ومن أمثلة التفاعل بين المركبات تفاعل محلول حمض الهيدروكلوريك الحارق مع محلول هيدروكسيد الصوديوم الكاوي ليعطي ملح الطعام والماء.

المعادلة الكيميائية الموزونة

يعبر عن التفاعل الكيميائي بكتابة معادلة كيميائية تظهر التغيرات التي تحدث نتيجةً للتفاعل الكيميائي، وتسمى المواد على يسار السهم المواد المتفاعلة (وهي المواد الموجودة قبل حدوث التفاعل)، والمواد على يمين السهم المواد الناتجة (وهي المواد المتكونة بعد انتهاء التفاعل). ويجب أن تكون المعادلة الكيميائية موزونة بحيث تحتوي على العدد نفسه من الذرات لجميع العناصر على طرفي السهم؛ ويتم ذلك من خلال وضع معاملات (أعداد) قبل المواد المتفاعلة والناتجة بحيث تتساوى أعداد الذرات على طرفي المعادلة، ولا يجوز إجراء أي تغيير في الأعداد الموجودة في داخل الصيغة الكيميائية للمركب.

ويمكن التعبير عن التفاعلات السابقة وهي تفاعل الصوديوم والكلور وكذلك تفاعل حمض الهيدروكلوريك وهيدروكسيد الصوديوم بالمعادلات التالية:



كذلك يعبر عن تفاعل الهيدروجين والأكسجين لتكوين الماء بالمعادلة التالية:



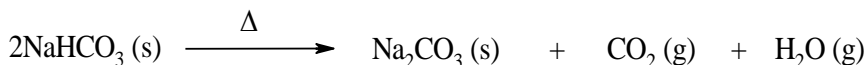
وتظهر بعض الرموز بشكلٍ إضافي أحياناً في المعادلة الكيميائية لتوضيح بعض صفات المواد المتفاعلة أو الناتجة، أو توضيح بعض شروط التفاعل؛ ومن هذه الرموز: رمز المادة الغازية: يظهر الرمز (g - gas)، وأحياناً يوضع الرمز (↑) لتوضيح تكون ناتج غازي بعد رمز المركب المقصود.

رمز المادة السائلة: يظهر الرمز (l - liquid) بعد رمز المادة المقصودة.

رمز المادة الصلبة: يظهر الرمز (s - solid)، وأحياناً يوضع الرمز (↓) لتوضيح تكون ناتج صلب بعد رمز المركب المقصود.

رمز المادة في محلول مائي: يظهر الرمز (aq - aqueous) بعد رمز المادة المقصودة. وفي العادة توضع شروط التفاعل الكيميائي من ضغط وحرارة وعوامل مساعدة فوق السهم في المعادلة الكيميائية ، والإشارة (Δ) فوق السهم تدل على أنه يجب تسخين المواد المتفاعلة لكي يحدث التفاعل.

والمعادلة التالية لتحلل بيكربونات الصوديوم (مسحوق الخبيز - البيكنج باودر) عند عمل الحلويات توضح بعض هذه الرموز.

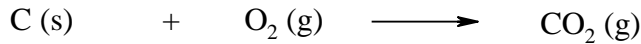
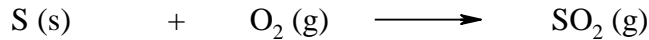
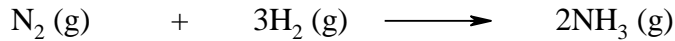


أنواع التفاعلات الكيميائية:

توجد مجموعة كبيرة من أنواع التفاعلات الكيميائية وسنناقش في الجزء التالي بعض هذه الأنواع الهامة:

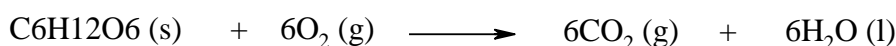
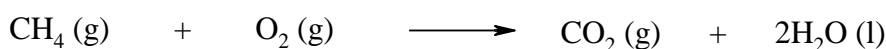
(1) تفاعلات الاتحاد:

ويتم في هذه التفاعلات تحضير مركب كيميائي من اتحاد عنصرين أو مركبين أو أكثر مع بعضهم البعض، ومن أمثلة هذه التفاعلات تفاعلات تكوين الأمونيا NH_3 (التي تستعمل في تصنيع السماد)، وتفاعل تكوين ثاني أكسيد الكبريت SO_2 (الذي يسبب ظاهرة التلوث بالمطر الحامضي ويؤدي إلى موت أشجار الغابات)، وكذلك تفاعل تكوين غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 (الذي يسبب ظاهرة الاحتباس الحراري التي تؤدي إلى ارتفاع درجة حرارة الأرض وزيادة انصهار الثلوج مما يؤدي إلى فيضان البحار والبحيرات وإغراق اليابسة).



(2) تفاعلات الاحتراق (الأكسدة)

في هذه التفاعلات يتم حرق عنصر أو مركب مع الأكسجين، وتنطلق في الغالب كمية كبيرة من الطاقة، ومن أمثلة ذلك تفاعل الكربون مع الأكسجين الذي سبق ذكره ضمن تفاعلات الاتحاد، وكذلك حرق الميثان CH_4 (الغاز الطبيعي) مع الأكسجين لإنتاج الطاقة، وحرق سكر الجلوكوز $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ في جسم الإنسان بشكل بطيء لإمداد الجسم بالطاقة.



(3) تفاعلات التفكك

في هذه التفاعلات يتفكك مركب إلى مركبين أو أكثر، وكثير من هذه التفاعلات يتم بالحرارة، ومثال ذلك تفكك حمض الكربونيك الذائب في المشروبات الغازية إلى ماء وغاز ثاني أكسيد الكربون مما يسبب فوران المشروبات الغازية عند فتح علبها وتقليل الضغط عليها.



4) تفاعلات التبادل الأحادي

في هذا النوع من التفاعلات يحل عنصر كيميائي محل عنصر آخر في مركبه، وتتم هذه التفاعلات عادة في المحلول المائي؛ فمثلا عند وضع شريط من الخارصين في محلول كلوريد النحاس يلاحظ أن الخارصين يحل محل النحاس الذائب في مركبه ويترسب النحاس على سطح شريط الخارصين.

وقد أدت التجارب العملية إلى ترتيب العناصر في سلسلة النشاط الكيميائي (جدول) التي توضح أي المعادن يمكن أن يحل محل الآخر، حيث تحل العناصر في أعلى الجدول محل التي تليها في أسفله، ولا يحدث العكس.

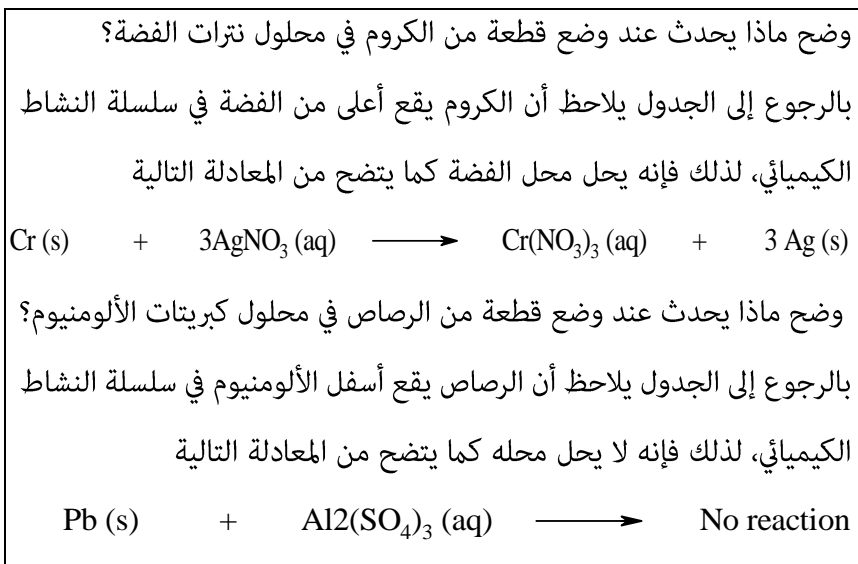
جدول: سلسلة النشاط الكيميائي للمعادن

م	المعدن	الرمز	Metal
	الليثيوم	Li	Lithium
	السيوم	Cs	Cesium
	الروبيديوم	Rb	Rubidium
	البوتاسيوم	K	Potassium
	الباريوم	Ba	Barium
	السترونشيوم	Sr	Strontium

Calcium	Ca	الكالسيوم	
Sodium	Na	الصوديوم	
Magnesium	Mg	الماغنيسيوم	
Aluminum	Al	الألومنيوم	
Manganese	Mn	المنجنيز	
Zink	Zn	الخاصين	
Chromium	Cr	الكروم	
Iron	Fe	الحديد	
Cadmium	Cd	الكاديوم	
Cobalt	Co	الكوبالت	
Nickel	Ni	النيكل	
Tin	Sn	القصدير	
Lead	Pb	الرصاص	
Hydrogen	H	الهيدروجين	
Copper	Cu	النحاس	

Silver	Ag	الفضة	
Mercury	Hg	الزئبق	
Platnium	Pt	البلاتين	
Gold	Au	الذهب	

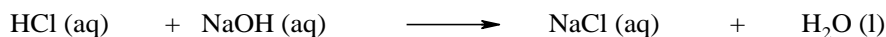
ويلاحظ أن المعادن الموجودة في بداية السلسلة معادن نشطة كيميائياً فمثلاً الصوديوم يتفاعل مع الماء والأحماض والكحولات مطلقاً كمية كبيرة من الحرارة تؤدي في العادة لحرائق، ولذلك يحفظ الصوديوم في الكيروسين، ويجب الحذر عند التعامل معه في المختبر. وكذلك تكون فإن المعادن في نهاية السلسلة أقل نشاطاً من المعادن الأخرى، ولهذا نجد الذهب خاملاً كيميائياً ولا يذوب إلا في محلول حمض الهيدروكلوريك وحمض النيتريك (بنسبة 3 : 1)، ويسمى هذا الخليط الماء الملكي (Royal water). والمثال التالي يوضح عملية إذلال المعادن محل بعضها في أملاحها:



4) تفاعلات التبادل المزدوج:

في هذا النوع من التفاعلات يتم تبادل بين أيونات مركبين مع تكون راسب ويسمى
 التفاعل (تفاعل ترسيب) أو مع تكون الماء ويسمى التفاعل (تفاعل معادلة).

كما يتضح من الأمثلة التالية:



الحسابات الكيميائية

بعد أن تعرفت على أنواع التفاعلات الكيميائية سنتطرق بشكل مختصر إلى دراسة
 الحسابات الكيميائية المرتبطة بالتفاعلات،

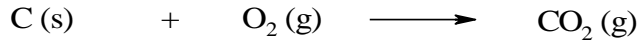
والتي تمكننا من معرفة كميات المواد التي تتفاعل مع بعضها البعض، وكذلك الناتج المتكون عند حصول التفاعل، ولتوضيح ذلك لا بد من التذكير بالوزن الذري والوزن الجزيئي للمركبات والتعرف على مفهوم أساسي يساعد في الحسابات الكيميائية وهو مفهوم المول.

وقد سبق أن عرفنا أن الوزن الذري للعنصر يمكن إيجاده مباشرة من الجدول الدوري، أما الوزن الجزيئي للمركبات فهو مجموع الأوزان الذرية لجميع العناصر المكونة للمركب، ويتضح ذلك من المثال التالي:

ما هو الوزن الذري لكل من الكربون والصوديوم والفضة؟
بالرجوع إلى الجدول الدوري
الوزن الذري للكربون = 12.0
الوزن الذري للصوديوم = 23.0
الوزن الذري للفضة = 107.9
ما هو الوزن الجزيئي للجزيئات التالية: الماء (H₂O)، ثاني أكسيد الكربون (CO₂)، كربونات الصوديوم (Na₂CO₃)؟
الوزن الجزيئي للماء (H₂O) = $(2 \times 1 + 1 \times 16) = 18$
الوزن الجزيئي لثاني أكسيد الكربون (CO₂) = $(1 \times 12 + 2 \times 16) = 44$
الوزن الجزيئي لكربونات الصوديوم (Na₂CO₃) = $(2 \times 23 + 1 \times 12 + 3 \times 16) = 106$

مفهوم المول:

لقد لاحظت من خلال المعادلات السابقة أن المعادلة الكيميائية تكتب عادة وتوزن بدلالة عدد الذرات أو عدد الجزيئات في هذه المعادلة، فمثلاً، تتفاعل ذرة كربون مع جزئ من الأكسجين لتعطي جزيئاً من غاز ثاني أكسيد الكربون.



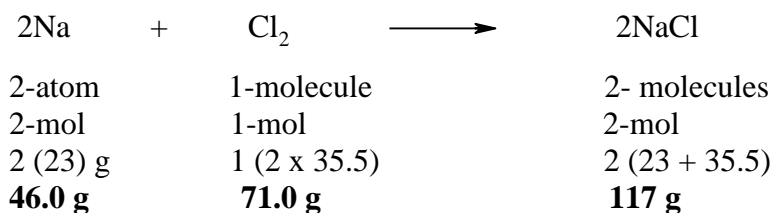
1-جزئ 1-جزئ 1-ذرة

وحيث إن الذرات والجزيئات متناهية في الصغر، ولا يمكن رؤيتها ولا عدّها، أصبح هناك ضرورة للتعامل مع مضاعف عددي يمكن وزنه بسهولة، وهذا المضاعف العددي هو المول، ووزنه يساوي الوزن الذري للعناصر، أو الوزن الجزيئي للمركبات بالجرام، وهذا المضاعف العددي الكبير يساوي عدد أفوقادرو - (6.02×10^{23}) الذي سُمي بذلك نسبة للعالم أفوقادرو (1776-1856) الذي اشتغل بالحسابات الكيميائية ونستطيع تلخيص ذلك بالعلاقة:

$$1 \text{ مول من المادة} = \text{عدد أفوقادرو من وحداتها} (6.02 \times 10^{23}) =$$

وزنها الذري أو الجزيئي بالجرام

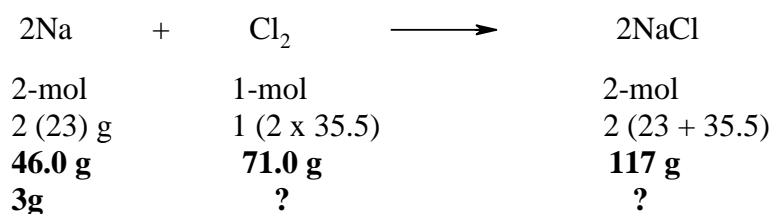
ومن الواضح من الأمثلة السابقة أن أي عدد من المولات يمكن أن يتفاعل مع العدد المكافئ من مولات المادة الثانية ليعطي أيضاً العدد المكافئ من مولات النواتج، كما يتضح من المعادلة التالية. واعتماداً على معرفة عدد مولات المادة والجرامات المكافئة لها، يمكن إيجاد النسب الوزنية التي تتفاعل بها المواد، كما يتضح من المثال التالي :



وهكذا. والمثال التالي يوضح كيفية حساب كمية المادة المتفاعلة مع مادة أخرى، وكمية المادة الناتجة:

ما هو وزن الكلور اللازم للتفاعل مع 12 جم من الصوديوم لتكوين كلوريد الصوديوم؟

ب- ما هو وزن كلوريد الصوديوم المتكون من التفاعل السابق؟
بكتابة المعادلة الموزونة السابقة تتضح النسب الوزنية التي يتم بها هذا التفاعل:



ويمكن إيجاد المطلوب بالضرب التبادلي كما يلي:

$$\text{كتلة الكلور اللازمة للتفاعل} = (71.0 \times 3) / 46.0 = 4.6 \text{ جم}$$

$$\text{كتلة كلوريد الصوديوم الناتج} = (117 \times 3) / 46.0 = 7.6 \text{ جم}$$

كما يمكن إيجاد عدد الذرات أو الجزيئات في كتلة معينة من خلال العلاقة.

$$1 \text{ مول من المادة} = \text{عدد أفوقادرو من وحداتها} (6.02 \times 10^{23}) =$$

وزنها الذري أو الجزيئي بالجرام

مثال: ما هو عدد الذرات في 11.5 جم من الصوديوم (الوزن الذري = 23.0)؟

بكتابة العلاقة:

$$1 \text{ مول من الصوديوم} = \text{عدد أفوقادرو من ذرات الصوديوم}$$

$$23.0 \text{ جم} = (6.02 \times 10^{23})$$

؟ 11.5 جم

$$3.01 \times 10^{23} = 23.0 / (11.5 \times 6.02 \times 10^{23}) = \text{فيكون عدد ذرات الصوديوم}$$

النسب الوزنية المئوية للعناصر في مركباتها:

يتم إيجاد النسب الوزنية المئوية للعناصر في مركباتها من خلال العلاقة.

النسبة الوزنية المئوية للعنصر =

$$\text{عدد ذرات العنصر في المركب } X \text{ وزنه الذري } X \times 100$$

الوزن الجزيئي للمركب

ويجب أن يكون مجموع النسب المئوية لجميع العناصر في المركب = 100%

مثال: ما هي النسبة الوزنية المئوية للكربون والأكسجين في جزئ ثاني أكسيد الكربون CO₂؟

$$\% \text{ كربون} = \frac{12}{44} \times 100 = 27.3\%$$

$$\% \text{ أكسجين} = \frac{32}{44} \times 100 = 72.3\%$$

المردود النظري والمردود المئوي للتفاعل:

سبق أن تعرفنا على طريقة حساب كمية المواد التي تتفاعل مع بعضها البعض، وكذلك حساب كمية الناتج المتكون، وهذه الكمية المحسوبة من الناتج المتكون تسمى المردود النظري للتفاعل، ولكن في حالات كثيرة لا يسير التفاعل بشكل كامل لتكوين الناتج فقط، ولذلك يلاحظ في حالات كثيرة أن المردود الحقيقي للتفاعل - وهي كمية الناتج التي نحصل عليها بالتجربة العملية - تكون أقل من الكمية المحسوبة، وللتعرف على كفاءة تفاعل ما فإننا نحسب النسبة المئوية لمردود التفاعل وهي:

$$\text{النسبة المئوية لمردود التفاعل} = \frac{\text{المردود الحقيقي}}{100} \times 100$$

المردود النظري

وتختلف هذه النسبة حسب طبيعة التفاعل، وحسب كفاءة إجراء التجربة بشكل دقيق، والمثال التالي يوضح ذلك:

ما هي كمية بروميد البنزين التي تنتج من تفاعل 15.0 جم من البنزين مع كمية كافية من البروم حسب المعادلة التالية:

$$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$$

1-mol		1-mol
(6 x 12 + 6 x 1) g		(6 x 12 + 5 x 1 + 79.9)
78.0 g		156.9 g
15g		?

كمية بروميد البنزين المحسوبة = 156.9 X 15 = 30.2 جم

78.0

ما هو المردود المئوي للتفاعل إذا كان الناتج الحقيقي للتفاعل 18 جم

النسبة المئوية لمردود التفاعل = المردود الحقيقي X 100

المردود النظري

النسبة المئوية لمردود التفاعل = 18.0 X 100 = 59.6 %

30.2

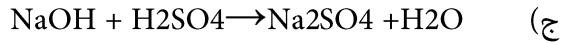
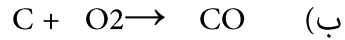
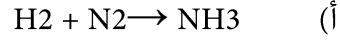
مسائل وتمارين

دأذكر معنى الرموز التالية التي قد تظهر في المعادلة الكيميائية:

أ- L ب- g ج- s د- aq هـ - Δ

ما هو الرمز الكيميائي لمسحوق الخبيز - البيكنج باودر؟ وضح كيفية عمله باستخدام المعادلة الكيميائية لتحلله.

زن المعادلات الكيميائية التالية:



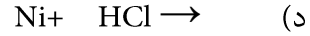
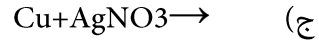
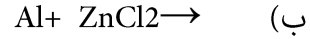
4) أذكر نبذة مختصرة عن ما يلي مستعيناً بالمعادلات الكيميائية:

ظاهرة المطر الحامضي.

ظاهرة الاحتباس الحراري.

سبب فوران المشروبات الغازية عند فتح علبها.

5) أكمل المعادلات التالية مستعيناً بسلسلة النشاط الكيميائي للمعادن:

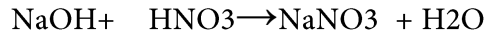


6) أذكر نوعين من أنواع تفاعلات التبادل المزدوج مع التمثيل بمعادلة لكلٍ منهما:

7) ما هو الوزن الجزيئي للمركبات التالية؟



8) أجب عن الأسئلة المتعلقة بالمعادلة التالية:



ما هو وزن حامض النيتريك اللازم للتفاعل مع 12 جم من هيدروكسيد الصوديوم؟

ما هو وزن نترات الصوديوم الناتجة؟

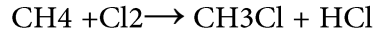
ما هو وزن الماء الناتج؟

ما هو عدد جزيئات الماء الناتجة؟

(9) ما هي النسب المئوية للعناصر المكونة للمركبات التالية:

(أ) حامض الكبريتيك H_2SO_4 (ب) حامض الخليك $HC_2H_3O_2$

(10) أجب عن الأسئلة المتعلقة بالمعادلة التالية:



(أ) ما هو وزن الكلوروميثان المتوقع الحصول عليه من تفاعل 5 جم من الميثان مع

كمية زائدة من الكلور؟

(ب) إذا كان الوزن الحقيقي المفصول من الكلوروميثان هو 12.0 جم ، فما هو المردود

المئوي للتفاعل؟

الفصل الخامس

نظرية الكم والتركيب الإلكتروني للذرات

تتيح نظرية الكم فهم وتوقع الدور المهم الذي تلعبه الإلكترونات في الكيمياء. حيث تطرح دراسة الذرات عدد من الأسئلة:

كم عدد الإلكترونات الموجودة في كل ذرة.

ماهي الطاقة التي يحملها كل إلكترون من الإلكترونات الموجودة في الذرة.

أين يوجد الإلكترون في الذرة.

وتحمل الإجابة على كل هذه التساؤلات تفسيرات مباشرة لسلوك المواد المختلفة في تفاعلاتها الكيميائية.

7 . 1 من الفيزياء التقليدية إلى نظرية الكم:

لم تلق المحاولات التي بذلت في القرن التاسع عشر الميلادي أي نجاح في فهم سلوك الذرات والجزيئات. حيث كان الافتراض هو أن معالجة الذرات والجزيئات تكون على أساس أنها كرات مترابطة وذلك لتفسير الخواص العيانية macroscopic properties للمواد مثل ضغط الغازات، ولكن هذه النظرة لم تكن قادرة على تفسير خواص المادة على مستوى الجسيمات الصغيرة المكونة للوحدات الأساسية لها (الجزيئات والذرات) وقد استغرق الأمر وقتاً طويلاً ليستوعب العلماء أن سلوك هذه الجسيمات المتناهية الصغر ليس محكوماً بقوانين الفيزياء التي تفسر سلوك الأجسام الكبيرة.

ومع الدراسات التي قام بها العالم الشاب (آنذاك) ماكس بلانك Max Planck في مجال دراسة الاشعاعات التي تنبعث من الأجسام حين يتم تسخينها لدرجات مختلفة بدأ عهد جديد للفيزياء. فقد وجد بلانك أن الذرات والجزيئات تبعث الطاقة فقط عند قيم معينة سماها كمات الطاقة quantum بعكس الفكرة السائدة من أن الطاقة هي كمية متصلة بمعنى أن انبعاث الطاقة من أي مادة يمكن أن يكون بأي قيمة. وهذا ما جعل نظرية بلانك للكم تقلب أسس الفيزياء رأساً على عقب وجعل نظرة العلماء وأبحاثهم اللاحقة في هذا المجال تغير المفاهيم القديمة للفيزياء التقليدية إلى الأبد.

خواص الموجات Properties of waves:

لنفهم نظرية بلانك للكم علينا أولاً أن نعرف الأشياء الأساسية المتعلقة بخواص الموجات waves. تُعرف الموجه بأنها إضطراب ينشأ في الوسط بما يسمح بانتقال الطاقة. ويمكن فهم الخواص الأساسية للموجات عن طريق مراقبة ما يحدث في الموجات المتولدة على سطح الماء (الشكل 7. 1). فالتغيرات المنتظمة في القمم والقيعان المكونة للموجات تمكننا من فهم كيفية سريانها.

تتميز الموجات بمعرفة طولها وارتفاعها وكذلك بعدد الموجات التي تمر في نقطة واحدة لكل وحدة زمنية (ثانية) - الشكل 7. 2. يُعرف الطول الموجي λ بأنه المسافة بين أي نقطتين متماثلتين في موجتين متعاقبتين فلو حددنا نقطة على قمة

أي موجة فإن الطول الموجي هو المسافة بين هذه القمة وقمة الموجة التي تليها مباشرة. ويُعرف التردد ν بأنه عدد الموجات التي تمر في نقطة ما في ثانية واحدة. أما سعة الموجة amplitude فإنه مقدار ارتفاع الموجة أو انخفاضها عن السطح المستوي الأساسي الموجود قبل حدوث الاضطراب.

وتعتبر السرعة أيضا من الخواص المهمة للموجات وهذه الخاصية تعتمد على نوع الموجة وعلى طبيعة الوسط الذي تمر به الموجة (أي إن كانت الموجة تسير في الهواء أو الماء أو الفراغ). وتحسب سرعة الموجة على أنها حاصل ضرب الطول الموجي في التردد حسب العلاقة 1.7. ويمكن تفسير هذه العلاقة على أساس أن λ تعني طول الموجة أي المسافة بالنسبة للموجة distance/wave أما التردد ν فهو عدد الموجات التي تمر في هذه النقطة في كل ثانية أي أنها الموجة بالنسبة للزمن wave/time وبضرب هذه القيم الجديدة المعبرة عن الطول الموجي والتردد نحصل على قيمة فيزيائية تمثل distance/time وهذا هو تعريف السرعة كما نعرفه.

تعطى وحدات الطول الموجي باستخدام وحدات المتر أو أجزاءه (عادة السنتيمتر cm والنانومتر nm). ويعبر عن التردد بوحدات الهيرتز Hertz التي تساوي مقلوب وحدة الزمن فهي حسب نظام SI تساوي sec^{-1} .

المثال 1.7 يوضح كيفية تطبيق هذه العلاقات.

الإشعاع الكهرومغناطيسي Electromagnetic Radiation:

هناك أنواع عديدة من الموجات مثل الموجات التي تتولد على سطح الماء أو الموجات الصوتية أو الموجات الضوئية. وقد اقترح العالم جيمس كلارك ماكسويل في العام 1873م أن الضوء المرئي يتكون من موجات كهرومغناطيسية magnetic waves. وعلى حسب نظرية ماكسويل تتكون الموجة الكهرومغناطيسية من مجال كهربي ومجال مغناطيسي متعامدين على بعضهما بحيث أن لهما نفس الطول الموجي والتردد أي لهما نفس السرعة كما في الشكل 3.7. وقد ظهرت أهمية نظرية ماكسويل في أنها أعطت تفسيراً رياضياً للسلوك العام للضوء. حيث أنها قدمت تفسيراً لكيفية اختراق الإشعاعات الضوئية للفضاء على هيئة مجالات كهربية ومغناطيسية متذبذبة. وبذلك فإن الإشعاع الكهرومغناطيسي هو انبعاث وانتقال الطاقة على هيئة موجات كهرومغناطيسية. تسير الموجات الكهرومغناطيسية في الفراغ بسرعة 3×10^8 متر/ثانية (بعد التقريب). وتختلف هذه السرعة باختلاف الأوساط التي يمر خلالها الضوء (ولكنه اختلاف لا يؤثر على الحسابات بمستوى الدقة التي نحتاجها في هذه المرحلة التعليمية). وقد تم الاصطلاح على استخدام الرمز c للتعبير عن سرعة الموجات الكهرومغناطيسية وهو الثابت الذي نسميه عادة بسرعة الضوء speed of light. تعطى قيم الأطوال الموجية عادة بوحدات النانومتر nm

خاصة لتلك التي تقع في الجزء المرئي والتي تسمى الضوء المرئي Visible light الذي كما يتضح من الشكل 4.7 يمثل جزءا صغيرا من الاشعاع الكهرومغناطيسي والذي يقسم إلى مناطق تختلف باختلاف أطوالها الموجية وتردداتها. تستخدم محطات الارسال هوائيات طويلة حتى يمكنها أن تبعث موجات الراديو التي طولها الموجي كبير يصل إلى بضعة أمتار. أما الأشعة المرئية ذات الأطوال الموجية الأقصر فهي تنبعث من حركة الالكترونات في الذرات والجزيئات. أما أشعة جاما γ ذات الأطوال القصيرة جدا والطاقة العالية جدا فهي تنتج من حركة الجسيمات المكونة للنواة.

نظرية الكم للعالم بلانك Planck's Quantum Theory:

تفترض الفيزياء الكلاسيكية أن الذرات والجزيئات يمكنها أن تمتص أو تبعث أي كمية من الطاقة. ولكن نظرية بلانك تفترض أن امتصاص أو انبعاث الطاقة يجب أن يتم بكميات محددة فقط وكأنها طرود أو صناديق صغيرة وقد أطلق بلانك على هذه القطع الصغيرة من الطاقة اسم كمات quantum والتي تعني أصغر كمية من الطاقة يمكن أن تبعثها أو تمتصها المادة بصورة اشعاع كهرومغناطيسي. وقد وضع بلانك المعادلة الآتية التي تعطي طاقة الاشعاع الكهرومغناطيسي:

$$E = h\nu$$

حيث h ثابت بلانك ν هو تردد الاشعاع. وتبلغ قيمة ثابت بلانك $6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

$$\nu = c/\lambda$$

$$E = h c/\lambda$$
 وبذلك تصبح معادلة بلانك على الصورة

وبحسب نظرية الكم فإن الطاقة يجب أن تبعث دائما على هيئة مضاعفات صحيحة للقيمة $h\nu$ بمعنى أن المضاعفات المسموحة هي $2h\nu$ و $3h\nu$ و $4h\nu$ وهكذا ولكن القيمة $1.67h\nu$ أو القيمة $4.98h\nu$ غير مسموحتان. ورغم نجاح هذا التفسير إلا أن بلانك لم يكن قادرا على اعطاء السبب الذي يجعل الطاقة تبعث على الشكل المكمى هذا. ولكن هذه النظرية لاقت نجاحا كبيرا في تفسير النتائج التجريبية حيث استخدم العالم أينشتين هذه النظرية لحل مشكلة أخرى كانت تواجه علماء الفيزياء في تلك الأيام، وهي الظاهرة الكهروضوئية التي هي خروج الإلكترونات من سطح الفلزات حين تتعرض لضوء ذو تردد معين، وفسر أينشتين هذه الظاهرة على أساس أن الشعاع الضوئي مكون من سيل من الجسيمات أطلق عليها اسم الفوتونات photons وعلى ضوء نظرية بلانك أعطى أينشتين لكل فوتون طاقة تعطى بمعادلة بلانك $E = h\nu$.

حيث ν هي تردد الضوء.

نظرية بور لذرة الهيدروجين Bohr's Theory of the Hydrogen Atom. بعد نجاح تفسير أينشتين للظاهرة الكهروضوئية انفتح الطريق أمام حل معضلة أخرى من أهم المعضلات التي واجهت الفيزيائيين في القرن التاسع عشر وهي ظاهرة طيف الانبعاث الذري.

طيف الانبعاث Emission Spectra:

كان نيوتن هو أول من أوضح أن ضوء الشمس يتكون من عدة ألوان حين تتحد هذه الألوان مع بعضها يتكون الضوء الأبيض. ومن هذه المشاهدات نشأت دراسة خصائص طيف الانبعاث، وهو عبارة عن طيف خطي أو مستمر ينبعث عن الجسيمات حين تتفاعل مع الضوء. ينطلق طيف الانبعاث من أي مادة حين يتم إثارتها بطاقة ذات قدر مناسب (مثل تفريغ كهربائي عالي الجهد). ومن أمثلة هذه الظاهرة الإحمرار أو اللون الأبيض الذي ينتج عن تسخين قضيب من الحديد. تمثل هذه الألوان جزء من الإشعاعات التي تصدر عن فلز الحديد وهي الجزء الذي يمكن أن تستشعره العين البشرية وهناك بالمقابل أجزاء لا تستشعرها العين وهي التي تقع في المدى تحت الأحمر infrared region. ومن أهم خواص هذا النوع من الانبعاث أنه مستمر continuous مثل الطيف الشمسي بمعنى أن الطيف يتمثل بجميع الأطوال الموجية بشكل متصل بدون انقطاع الشكل 4.7.

أما طيف الانبعاث الخاص بالذرات في حالتها الغازية فهو ليس متصلا ولكنه يظهر على هيئة خطوط مضيئة في أجزاء مختلفة من المنطقة المرئية من الطيف الكهرومغناطيسي. يمثل هذا الطيف الخطي انبعاثا ضوئيا عند أطوال موجية محددة. يوضح الشكل 6. 7 مخطط تمثيلي لتركيبة أنبوبة التفريغ المستخدمة لدراسة طيف الانبعاث وفي الشكل 7 . تظهر الخطوط الضوئية الأربع التي تنبعث من ذرة الهيدروجين في أنبوبة التفريغ. يتميز كل عنصر بطيف الانبعاث الخاص به والمميز له. والخطوط المميزة في الطيف الذري يمكن أن تستخدم كتحليل نوعي للتعرف على أي فلز مجهول بشكل يشبه استخدام بصمات الاصبع للتعرف على الأشخاص. وعندما تتفق الخطوط المكونة لطيف انبعاث عنصر مجهول مع تلك الخاصة بعنصر معلوم فإن هذا يعني أنهما نفس العنصر.

طيف الانبعاث لذرة الهيدروجين:

في العام 1913 استطاع العالم الدنماركي نيلز بور Niels Bohr أن يقدم تفسيراً للخطوط الظاهرة في طيف الانبعاث لذرة الهيدروجين. ورغم أهمية هذا التفسير والفرضيات والاستنتاجات التي قدمها فيما يتعلق بتركيب ذرة الهيدروجين في ذلك الوقت إلا أن النظرية اليوم تعتبر غير مقبولة في الكثير من جوانبها وتكمن أهميتها الحالية في التفسير الذي قدمه لطبيعة الخطوط الطيفية.

كانت النظرة إلى التركيب الذري في ذلك الوقت تتضمن وجود إلكترونات تدور بسرعة هائلة في مسارات دائرية حول النواة المحتوية على البروتونات بشكل يشبه حركة الكواكب السيارة حول الشمس. وفي هذا الطرح تعمل قوى الجذب الكهروستاتيكية على جذب الإلكترون نحو النواة المخالفة له في الشحنة بينما تعمل قوة الطرد المركزية الناتجة من دوران الإلكترون حول النواة على إبعاد الإلكترون عن أن يسقط في النواة وأن هاتين القوتين متعادلتين بشكل يضمن حفظ الإلكترون مستقرًا في مداره الدائري حول النواة.

وفي تصور بور للتركيب الذري افترض أن الإلكترون يجب أن يوجد في أماكن محددة من مساره الدائري. وذلك لأن كل مدار يحمل طاقة خاصة محددة له وأن هذه الطاقة يجب أن تكون محددة ومكمأة (حسب نظرية بلانك). وبحسب نظرية بور يحدث الانبعاث الضوئي حين ينزل الإلكترون من مدار عالي الطاقة إلى مدار أقل طاقة ليعتد كمية من الطاقة quantum of energy أو فوتون ضوئي photon of light كما في الشكل 7. 9. وباستخدام عدد من المعالجات الرياضية المبنية على أساس التفاعلات الكهروستاتيكية وقوانين نيوتن للحركة وضع المعادلة الرياضية الآتية لحساب طاقة الإلكترون في ذرة الهيدروجين

$$E_n = -R_H \left(\frac{1}{n^2} \right)$$

حيث RH هي ثابت رايدبرج Rydberg constant الذي له القيمة 2.18×10^{-18} Joule, أما n فهي تمثل أعداد صحيحة تسمى عدد الكم الرئيس principle quantum number الذي يأخذ القيم من 1, 2, 3, ...

وتدل الإشارة السالبة في المعادلة 5.7 على أن طاقة الإلكترون في الذرة يجب أن تكون أقل من طاقة الإلكترون الحر البعيد بشكل لانهائي عن النواة. وقد اصطلح على إعطاء الإلكترون الحر طاقة بقيمة صفرية وهذه التي تقابل رياضيا عدد كم رئيس بقيمة

$$E_{\infty} = 0 \quad \text{لأنهاية } \infty \text{ في المعادلة 5.7 أي عندما}$$

وكلما ازداد اقتراب الإلكترون من النواة وذلك بنقصان قيمة n كلما زادت القيمة المطلقة للقيمة E_n أي زادت قيمتها السالبة. وبذلك فإن أعلى قيمة سالبة هي عندما $n = 1$ وهي حالة الطاقة الأكثر استقرارا وهي التي تسمى الحالة الأرضية ground state أو المستوى الأرضي ground level, وهي الحالة الأقل طاقة في النظام (الذي هو الذرة في هذه المناقشة). وتقل طاقة الإلكترونات كلما زادت قيمة n التي عندما تأخذ القيم 2, 3, ... تظهر الحالات التي يطلق عليها اسم الحالات المثارة excited states أو المستويات المثارة excited levels وهي التي طاقتها أكبر من طاقة الحالة أو المستوى الأرضي. وبحسب نظرية بور يعتمد نصف قطر كل مدار دائري على قيمة n^2 حيث أن القيمة المربعة تعني أن نصف القطر يزداد بشكل كبير، وكلما ازداد ابتعاد الإلكترون عن النواة كلما قل ارتباطه بها.

تمكن بور في نظريته أن يعطي تفسيراً للخطوط الظاهرة في طيف الهيدروجين، حيث تتسبب الطاقة الإشعاعية الممتصة بواسطة الذرة في تحريك الإلكترون من مستوى طاقة أقل (قيمة n له صغيرة) إلى مستوى طاقة أعلى (قيمة n له كبيرة) وبعد ذلك يتم انبعاث الطاقة الإشعاعية (في صورة فوتونات) حين يعود الإلكترون مرة أخرى إلى المستوى الأرضي. تشبه حركة الإلكترون من مستوى إلى آخر حركة كرة التنس على درجات السلم صعوداً أو هبوطاً كما في الشكل 7 . 10. حيث أن الكرة تنتقل من درجة إلى أخرى ولكنها لن تكون أبداً في المناطق بين الدرجات. وتعتبر النقلة إلى الدرجة الأعلى عملية متطلبة للطاقة والعكس. والطاقة اللازمة لكل انتقال يعتمد على المسافة بين المرحلة الابتدائية والنهائية. وبالمثل تعتمد الطاقة اللازمة لتحريك الإلكترون بين المدارات في ذرة بور على الفرق في الطاقة بين الحالتين البدائية والنهائية.

ولتطبيق المعادلة 5. 7 على عملية الانبعاث في ذرة الهيدروجين فإننا يجب أن نفترض أولاً أن الإلكترون في الحالة المثارة n_i وعندما ينزل الإلكترون إلى المستوى الأقل طاقة n_f الذي يمكن أن يكون هو المستوى الأرضي أو مستوى مثار ولكنه أقل طاقة من المستوى n_i . والفرق في الطاقة بين هذين المستويين يعطى بالمعادلة

$$\Delta E = E_f - E_i$$

ولأن هذا الانتقال ينتج عنه انبعاث للفوتونات التي لها التردد ν وبالتالي فإن طاقتها $h\nu$ نستطيع أن نكتب

$$\Delta E = h \nu = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

وعندما ينبعث الفوتون فإن $n_i > n_f$ وعليه فإنه عندما تكون القيمة داخل الأقواس سالبة فإن هذا سيؤدي إلى قيمة طاقة سالبة أي أن الطاقة تنطلق من النظام. أما عندما يتم امتصاص الطاقة أي أن $n_i < n_f$ يصبح الحد داخل الأقواس موجبا. يقابل كل خط طيفي في طيف الانبعاث انتقال مقابل في مستويات الطاقة لذرة الهيدروجين. ويعتمد مدى وضوح الخطوط الطيفية على عدد الفوتونات التي تنبعث عند نفس الطول الموجي.

يتضمن طيف الانبعاث لذرة الهيدروجين مجموعات من الخطوط تقع في مناطق مختلفة من الطيف الكهرومغناطيسي تتراوح ما بين منطقة فوق البنفسجي (متسلسلة ليمن Lyman serie) إلى المنطقة المرئية (متسلسلة بالمر Balmer serie) والمنطقة تحت الحمراء (متسلسلة باشن Bachen وبراكيت Brakett وفوند Pfund) والجدول 1.7 يوضح هذه المتسلسلات وقيمة n_i الخاصة بكل متسلسلة وقيم n_f التي يمكن أن تصل إليها. تمثل الأسماء ليمن وبالمر وبراكيت وباشن وفوند أسماء العلماء الذين قاموا بدراستها. وقد كان بالمر هو أول من قام بالدراسة حيث أن أربعة خطوط من السلسلة الخاصة به هي التي تقع في المنطقة المرئية مما جعل دراستها سهلا. يوضح الشكل 7.9 الخطوط الخاصة بكل متسلسلة في حالة عملية الانبعاث والمثال 7.11 يوضح كيفية حساب طاقة الانتقالات بين المستويات المختلفة.

5.7 ميكانيكا الكم:

لم يستطع بور في نظريته أن يعطي تفسيرات أطياف الانبعاث للعناصر التي تمتلك أكثر من إلكترون مثل الهيليوم والليثيوم كم أنه لم يكن قادراً على تفسير السبب في ظهور خط طيفي جديد في طيف الهيدروجين حين تتعرض لمجال مغناطيسي خارجي. وقد كان العالم هايسنبرج هو من حل مشكلة تحديد مكان الجسيم الذي يتحرك حركة موجية حين قدم صياغة لمبدأ عدم التأكد uncertainty principle والتي تنص على أنه "من المستحيل أن نحدد بدقة تامة عزم ومكان وجود الإلكترون في نفس الوقت". والصياغة الرياضية لها المبدأ

$$\Delta x \Delta p = (\Delta x) \times m(\Delta u) \geq \frac{h}{4\pi}$$

حيث أن $p = mu$ ، تمثل p العزم الذي هو حاصل ضرب كتلة الإلكترون m في سرعته u ، Δp الخطأ في تحديد قيمة العزم.

h ثابت بلانك.

Δx الخطأ في تحديد موضع وجود الإلكترون.

تعني المعادلة 9.7 أنه إذا استطعنا قياس عزم الجسيم بدقة (أي أصبحت قيمة Δp صغيرة جدا) فإن معرفتنا بمكان وجود الإلكترون تصبح أقل دقة (أي يصبح Δx قيمة أكبر)، والعكس بالعكس.

ويمكن تمثيل الوضع بالمثل التشبيهي الآتي اننا إذا أردنا أن نلتقط صورة فوتوغرافية لسيارة تتحرك بسرعة كبيرة فإن أمامنا أحد طريقتين الأول لأن نضبط غالق الكاميرا على سرعة بطيئة وبذلك نحصل على صورة مشوشة للسيارة ولكنها كافية لتعطي الانطباع بسرعة حركتها، والطريقة الأخرى أن نضبط غالق الكاميرا على سرعة كبيرة وفي هذه الحالة سنحصل على صورة واضحة المعالم للسيارة ولكن ليس فيها أي أثر للحركة. وهكذا بتطبيق هذه الفكرة على حالة الإلكترون نجد أن الإلكترون ليس كما تصور بور أنه يلف في مدار دائري محدد الملامح وإلا لكان من الممكن أن نحدد بدقة كبيرة مكان وجوده أي موضعه (من مواصفات المدار الذي يشغله) وعزمه (من قيمة طاقة حركته) ولكن هذا مستحيل حسب مبدأ عدم التأكد.

ورغم أن فكرة الطاقة المكماة لحركة الإلكترون في الذرة كانت فكرة ناجحة إلا أن نظرية بور لم تكن قادرة على اعطاء وصف كاف لسلوك الإلكترون في الذرة. وفي العام 1926م قدم العالم النمساوي ايرون شرودنجر معادلة تفاضلية لوصف حركة الإلكترون في الذرة بناء على معالجة رياضية معقدة آخذا في الاعتبار قوانين نيوتن للحركة والمعادلات الموجية وفرضية دي بروجلي للطبيعة الموجية للإلكترون

مع الاحتفاظ بحد الذي يعبر عن الطبيعة الجسيمية للإلكترون وهو قيمة كتلته m .
عن الخاصية الموجية في معادلة شرودنجر بالدالة بساي Ψ التي تعبر عن موضع
الإلكترون في الذرة.

ليس للدالة Ψ أي معنى فيزيائي مباشر ولكن مربعها Ψ^2 يدل على احتمالية وجود
الإلكترون في حيز معين من الفضاء المحيط بالنواة. وقد جاء هذا الفرض من النظرية
الموجية التي تربط قيمة Ψ^2 التي هي عبارة عن مربع سعة الموجة بتناسب طردي
مع كثافة الضوء. حيث أن أكثر الأماكن احتمالية لوجود الفوتون هي حين تكون الكثافة
الإلكترونية أكبر ما يمكن. وبالمثل تمثل قيمة Ψ^2 احتمالية وجود الإلكترون في المنطقة
المحيطة بالنواة.

وقد كانت معادلة شرودنجر بداية لعصر جديد في الفيزياء والكيمياء وبدأ معه علم
جديد يسمى علم ميكانيكا الكم أو الميكانيكا الموجية التي أساسها النظري هو نظرية
الكم quantum theory.

استخدام الميكانيكا الكمية لوصف ذرة الهيدروجين:

تحدد معادلة شرودنجر مستويات الطاقة الممكن أن يشغلها الإلكترون في ذرة الهيدروجين ومنها يعرف الدالة الموجية $\psi/2$ المقابلة لكل مستوى. وتتميز مستويات الطاقة هذه بمجموعة من أعداد الكم التي منها يمكننا أن نضع نموذجاً وافياً لترتيب ذرة الهيدروجين.

وعلى الرغم من أن معالجات الميكانيكا الموجية لا تمكننا من أن نحدد مكان ذرة الهيدروجين بالضبط إلا أنها تحدد لنا المنطقة التي يحتمل وجود الإلكترون بها عند زمن معين. ومن هنا يظهر مفهوم السحابة الإلكترونية electron density الذي يعني احتمالية وجود الإلكترون عند منطقة معينة من الذرة. حيث تحدد مربع الدالة $\psi/2$ توزيع السحابة الإلكترونية في الفضاء ثلاثي الأبعاد المحيط بالنواة. وتمثل المناطق ذات السحابة الإلكترونية عالية الكثافة المناطق الأكثر احتمالاً لوجود الإلكترون والمناطق ذات الكثافة الإلكترونية المنخفضة تمثل المناطق الأقل احتمالاً لوجود الإلكترون.

وللتفرقة بين مفاهيم الميكانيكا الكمية ووصف بور للذرة فمن المتعارف عليه استخدام مصطلح فلك ذري atomic orbital للدلالة على دالة الإلكترون الموجية في الذرة بدلا من مصطلح مدار orbit الذي وضعه بور لوصف المدارات ثنائية الأبعاد في نظريته. وعندما نتحدث عن إلكترون في فلك محدد

فإننا نعني بالقول توزيع الكثافة الإلكترونية أو احتمالية وجود الإلكترون في الفضاء الذي تحدده مربع الدالة الموجية Ψ^2 في الذرة. وبذلك يكون للفلك الذري طاقة محددة وتوزيع محدد للسحابة الإلكترونية الخاصة به. وقد نجحت معادلة شرودنجر في إعطاء وصف دقيق لحركة الإلكترون في ذرة الهيدروجين المحتوية على إلكترون وبروتون أما الذرات المحتوية على أكثر من إلكترون فإن الحلول الدقيقة غير ممكنة ولكننا نلجأ لطرق تقريبية لمحاولة الحل وهذه الطرق تعطي نتائج مرضية إلى حد كبير.

7. 6 أعداد الكم Quantum Numbers:

حسب معطيات ميكانيكا الكم يلزمنا ثلاث أعداد كمية لوصف الإلكترون الوحيد الموجود في ذرة الهيدروجين تنتج هذه الأعداد الكمية من حل معادلة شرودنجر رياضياً. تتضمن هذه الأعداد:

عدد الكم الرئيس principle quantum number

عدد الكم الثانوي أو عدد كم العزم الزاوي angular momentum quantum number

عدد الكم المغناطيسي magnetic quantum number

تستخدم أعداد الكم هذه في وصف الإلكترون والفلك الذي يشغله. أما عدد الكم الرابع فهو يصف حركة الإلكترون تحت ظرف محدد وهو مهم لاعطاء الوصف الكامل للإلكترون.

عدد الكم الرئيس n :

يعطى بقيم صحيحة تأخذ قيم تتراوح ما بين 1 إلى 7 وهي نفس أعداد الكم التي اقترحها بور في المعادلة 5.7 وهي في ذرة الهيدروجين تمثل البعد عن النواة وطاقة الفلك الذي يشغله (هذا لا ينطبق تماما على الذرات الأخرى غير ذرة الهيدروجين) فمن المعروف أنه كلما زادت قيمة n كلما زاد بعد الإلكترون عن النواة وكلما زادت طاقته وصار يشغل فلكا أكبر حجما.

عدد كم العزم الزاوي (l) angular momentum quantum number

يحدد عدد كم العزم الزاوي شكل الفلك الذي يتخذه الإلكترون في دورانه حول النواة. وتعتمد القيم التي يتخذها على قيمة عدد الكم الرئيس n ، ففي حالة قيمة معينة من n يتخذ عدد كم العزم الزاوي القيم من الصحيحة من صفر حتى أعلى قيمة له التي يجب أن لا تتجاوز $n-1$. فإذا كان عدد الكم الرئيس $n=1$ فإن قيم l هي 0 فقط وإذا كانت $n=2$ فإن قيم l هي 0 و 1 وإذا كانت قيمة $n=3$ فإن l يأخذ القيم 0 و 1 و 2 وهكذا. ولكل قيمة من l يوجد حرف مقابل يمثل الرمز الطيفي الخاص بشكل الفلك

حسب الجدول الآتي:

L	0	1	2	3	4	5
Name of orbital	s	p	d	F	g	H

لاحظي انها تمثل بالأحرف الصغيرة small letters، وهذا يعني عندما $l = 0$ فإن الفلك هو $l = 1$ فإن الفلك هو p (وليس P بالحرف الكبير). تمثل هذه الرموز شكل الخطوط الطيفية لطيف الانبعاث كما تم رصدها من العلماء اللذين قاموا بدراسة طيف الهيدروجين. حيث:

s = sharp	تعني حاد
p = principle	تعني رئيسي
d = diffuse	تعني مشوش
f = fundemental	تعني أساسي

أما الرموز التالية لهذه الأربعة فهي تتبع الترتيب الأبجدي ... g, h, i, j, k, ... وعندما يكون لدينا عدد من الأفلاك التي لها نفس عدد الكم الرئيس فإنه يقال أنها تمثل غلafa shell رئيسيا. أما الأفلاك الممثلة بالقيم المختلفة من l فهي تمثل أغلفة فرعية subshells. فعلى سبيل المثال الغلاف الرئيس $n = 2$ يمتلك غلافان فرعيان هما $2s$ و $2p$. وتوضح أيضا قيمة عدد الكم هذا عدد المستويات العقدية التي تظهر في السحابة الإلكترونية الممثلة لحركة الإلكترون حول النواة ففي حالة ما يتخذ القيمة 0 فإن الفلك يظهر بدون مستويات عقدية ويكون له الشكل الكروي وهذه حالة الفلك s . أما حين يتخذ القيمة 1 فإن هذا يعني أن الفلك يمتلك مستوى عقدي واحد وتمثل السحابة الإلكترونية على شكل فصين يفصل بينهما منطقة تبلغ قيمة الكثافة الإلكترونية فيها صفر أي أنها منطقة قيمة احتمال وجود الإلكترون فيها صفر وهذه هي المستوى العقدي nodel plane وهي حالة الفلك p . أما في الفلك d حيث $l = 2$ لأنه يحتوي على مستويين عقديين وبذلك تمثل السحابة الإلكترونية على هيئة أربعة فصوص. وثمانية فصوص في الفلك f الذي قيمة $l = 3$ وله ثلاث مستويات عقدية.

عدد الكم المغناطيسي m_l The magnetic quantum number

يمثل عدد الكم هذا اتجاه الفلك في الفضاء في الغلاف الفرعي وتعتمد قيمته على قيمة l فهو يأخذ قيمه الصحيحة السالبة والموجبة مروراً بالصفر. ولكل قيمة l هناك عدد من القيم لعدد الكم المغناطيسي تساوي $2l + 1$ بمعنى إذا كانت $l = 0$ أي حالة الفلك s فإن لدينا عدد 0 من قيم m_l . وإذا كانت $l = 1$ أي حالة الفلك p فإن لدينا عدد $2(1) + 1 = 3$ من قيم m_l . وإذا كانت $l = 2$ أي حالة الفلك d فإن لدينا عدد $2(2) + 1 = 5$ من قيم m_l . والجدول 7-2 يوضح القيم المقابلة من m_l لكل قيمة l .

عدد الكم المغزلي m_s The spin quantum number

أظهرت التجارب على طيف الانبعاث لكل من الهيدروجين والصوديوم أنه وجود تأثير لمجال مغناطيسي خارجي يؤدي إلى انشطار كل خط طيفي من الطيف الظاهر لهما. وكان التفسير الوحيد المقبول لهذه الظاهرة هو أن كل إلكترون يتصرف كأنه مغناطيس صغير وهذا لا يحدث إلا لو كان الإلكترون يغزل حول محوره كما تدور الأرض حول محورها. فعلى حسب النظرية الكهرومغناطيسية تتولد المجالات المغناطيسية من حركة الغزل للشحنات أو الجسيمات المشحونة ويوضح الشكل 7. 16 الاحتمالين الممكنين لحركة الغزل للإلكترون الأولى حين يكون الدوران مع عقارب الساعة clockwise والثانية ضد عقارب الساعة counterclockwise ومن هنا يحتم علينا ادخال عدد كم جديد رابع لوصف هذه الحركة المغزلية وهو العدد m_s الذي يمكن أن يأخذ القيم $+\frac{1}{2}$ أو $-\frac{1}{2}$.

وقد جاء الدليل القاطع على وجود حركة مغزلية للإلكترون على يد العالمين اوتو سترن ووالتر جيرلوش في العام 1924م بالتجربة الموضحة في الشكل 7- 17 حيث يسري شعاع من الذرات الغازية المسخنة المتولدة في فرن لتمر عبر مجال مغناطيسي غير متجانس هنا ظهر أن التفاعل بين الإلكترونات والمجال المغناطيسي قد أدى إلى انحراف الذرات عن مسارها المستقيم وحيث أن الحركة المغزلية حركة عشوائية فقد حدث أن انحرف نصف الذرات إلى اتجاه وانحرف النصف الثاني إلى الاتجاه الثاني.

7. 7 الأفلاك الذرية

يوضح الجدول 7. 2 العلاقات المختلفة التي تربط اعداد الكم الأربع ببعضها في تركيب الذرة وعلاقتها بأشكال الأفلاك الذرية كما يأتي:

أفلاك-ss orbitals من اهم ما يطرح من أسئلة في هذا المقام هو الآتي : ما هو شكل الفلك الذي يتخذه الإلكترون؟ والاجابة أن الفلك ليس له شكل محدد لأن الدالة الموجية المحددة للفلك تمتد من النواة وحتى اللانهاية مما يجعل وصف شكل الفلك صعبا. وبالمقابل فإنه من المفيد التفكير في أن الأفلاك لها أشكال محددة خاصة عندما نريد أن نصف كيفية حدوث الترابط الكيميائي.

ولحل هذا التناقض فإننا نقول أنه من الصحيح أن الإلكترون يمكن أن يوجد في أي مكان في الذرة وبالقرب من النواة إلا أن كثافة السحابة الإلكترونية المتخلفة من حركته تختلف من منطقة لأخرى (وهذه في حالة الفلك 1s)

تتمدد من داخل الذرة إلى خارجها بمعنى أنها تكون كثيفة جدا بالقرب من النواة ثم تقل كثافتها بشكل متجانس كلما ابتعدت إلى اللانهاية التي عندها تصبح الكثافة صفرا. وبالتقريب يمكننا أن نقول أن الإلكترون يقضي 90% من وقته بالقرب من النواة في محيط كروي له نصف قطر يبلغ 100 بيكومتر. وبذلك يصبح التمثيل برسم دائري أو كروي يعني أن هذه هي الحدود السطحية التي تغلف المنطقة التي تمثل 90% من السحابة الإلكترونية الكلية الناتجة عن حركة الإلكترون في الفلك $1s$.

يوضح الشكل 7. 19 الحدود السطحية لأفلاك $1s$ و $2s$ و $3s$ لذرة الهيدروجين وجميعها عبارة عن أفلاك كروية الشكل spherical shapes ولكنها تختلف في أحجامها حيث يزداد الحجم بزيادة عدد الكم الرئيس. ومن الملاحظ أن هذا النوع من التمثيل يفتقد إلى تفاصيل توزيع الكثافة الإلكترونية ولكنه في ذات الوقت مفيد لتخيل كيفية شكل الفلك وكذلك حجمه النسبي مقارنة بغيره في الذرة.

أفلاك pp orbitals يبدأ ظهور أفلاك p في الغلاف الثاني أي أن أول غلاف فرعي من p له العدد الكمي الرئيس $n = 2$ أي أنه $2p$. وفي هذه الحالة عدد الكم المغناطيسي يأخذ ثلاث قيم هي $+1, 0, -1$

مما يعني أن الفلك p يمكن أن يأخذ ثلاث توجهات فراغية على المحاور الكارتيزية أي أنه ينقسم إلى ثلاث أفلاك هي الموضحة بالشكل 7. 20 وهي التي تسمى p_x, p_y, p_z تعني الرموز الصغيرة الموجودة مع كل حرف من p الاتجاه الذي يتخذه الفلك في الفراغ أو المحور الكارتيزي الذي توجد حوله السحابة الإلكترونية الخاصة بالفلك. هذه الأفلاك الثلاثة متماثلة تماما في الشكل والحجم وهذا يعني أن الإلكترون الذي يشغلها له نفس القدر من الطاقة.

وكما وضحنا سابقا أن الاختلاف بين الأفلاك 1s و 2s و 3s ... يكون فقط في الحجم وفي الحال بالمثل بين الأفلاك 2p و 3p و 4p ... تختلف فقط في أحجامها التي تزيد بزيادة قيمة عدد الكم الرئيس الذي يعني زيادة الطاقة أي أنه كلما كبر حجم الفلك كلما زادت طاقة الإلكترون الذي يشغله.

أفلاك d والأفلاك الأعلى طاقة d orbitals and other higher energy orbitals. عندما تتخذ l القيمة 2 هذا يكون ابتداء من الغلاف الرئيس الثالث أي الفلك 3d الذي له خمس قيم من عدد الكم المغناطيسي هي -2, -1, 0, +1, +2 وهي الممثلة بالشكل 7. 21 بالأسماء الموضحة في الشكل. وكما في حالة أفلاك p فإن الاختلافات في أفلاك d يكون فقط في اتجاه الفلك ولكن الإلكترونات فيها لها نفس القدر من الطاقة. واختلاف أفلاك 3d و 4d و 5d ... عن بعضها يكون فقط في الحجم وليس في الشكل.

تظهر أهمية أفلاك f عند دراسة عناصر الكتلة f من الجدول الدوري التي هي الفلزات المعروفة باسم اللانثينيدات والأكتينيدات مثل فلزي الثوريوم ^{90}Th و اليورانيوم ^{92}U وهذه الأفلاك السبعة لها أشكال معقدة نوعا ما وهي في الوقت الحالي خارجة عن اطار دراستنا.

طاقات الأفلاك:

الآن وبعد أن حددنا الفروقات بين الأفلاك المختلفة في حجومها وأشكالها أصبح من المهم أن نحدد مقادير طاقاتها النسبية لمعرفة كيفية تأثير ترتيب الإلكترونات في الذرة بمستويات الطاقة المتاحة. وعلى حسب المعادلة 5.7 فإن طاقة الإلكترون في ذرة الهيدروجين تتأثر بشكل حصري بقيمة عدد الكم الرئيس n وبالتالي فإن طاقة الأفلاك في ذرة الهيدروجين تزيد حسب الترتيب الآتي:

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < \dots$$

ومن هذا يتضح أنه رغم أن شكل السحابة الإلكترونية تختلف في حالي الفلك $2s$ عن الفلك $2p$ إلا أن الإلكترون في كلاهما له نفس القدر من الطاقة. وأن الفلك $1s$ يمثل أكثر أقل طاقة ممكنة للإلكترون أي أنه الحالة الأكثر استقرارا أي الحالة الأرضية ground state. والإلكترون الموجود في هذا الفلك هو الأكثر ارتباطا بالنواة فهو الأقرب لها، أما حين يوجد الإلكترون في المستويات الأعلى طاقة فإنه طاقة تزيد وتصبح الذرة في الحالة المثارة.

أما بالنسبة للذرات الأكبر من الهيدروجين فإن صورة مستويات الطاقة المتاحة للإلكترونات تصبح أكثر تعقيدا ويدخل عامل الحركة الزاوية المتمثلة في عدد كم العزم الزاوي ليحدد طاقة إلى جانب اعتمادها على قيمة عدد الكم الرئيس، والشكل 7 . 23 يحدد الطاقات المختلفة للمستويات الفرعية والرئيسية في ذرة متعددة الإلكترونات ومنها يتضح أن الفلك 3d له طاقة متقاربة جدا مع طاقة الفلك 4s. وتعتمد قيمة الطاقة الكلية للذرة ليس فقط على مجموع طاقات الأفلاك المشغولة ولكن أيضا على قيم طاقات التنافر بين الإلكترونات التي تشغل هذه الأفلاك مع التذكير بأن طاقة استيعاب كل فلك من أفلاك المستويات الفرعية يبلغ الكترونين فقط، وهذا ما يجعل في هذه الحالة من المحبذ أن يتم ملء الفلك 4s أولا بالكترونين لأنهما أقصى استيعاب له ومن ثم يتم ملء الأفلاك الخمسة للمستوى 3d. يوضح الشكل 7 . 24 الترتيب الذي تملأ به الأفلاك الخمسة حسب تزايدها في الطاقة وهذا هو ما يعرف بمبدأ البناء الصاعد Aufbau principle.

7 . 8 التركيب الإلكتروني:

تسمح معرفة الأعداد الكمية الأربعة لأي إلكترون بأن نستطيع تحديد هذا الإلكترون بدقة في فلك محدد في الذرة بمعنى أن هذه الأعداد الكمية تمثل ما يشبه العنوان الدقيق للإلكترون. فعلى سبيل المثال الأعداد الكمية الأربعة لأحد إلكترونات الفلك 2s هي الآتي:

$$n = 2, l = 0, m_l = 0 \text{ and } m_s = +\frac{1}{2} \text{ or } -\frac{1}{2}$$

وهذه الأعداد عادة ما يشار إليها بطريقة مبسطة كالتالي ($2, 0, 0, -\frac{1}{2}$) أو ($2, 0, 0, +\frac{1}{2}$) حيث الأرقام من اليسار إلى اليمين تمثل الأعداد الكمية الأربعة n و l و m_l و m_s على التوالي. ومن الواضح أن قيمة عدد الكم المغزلي m_s لا تؤثر على شكل ولاحجم الفلك مما يعني أنها لا تؤثر على طاقته. يوضح المثال 7.8 كيفية تعيين أعداد الكم لأحد إلكترونات الفلك $3p$.

تعتبر ذرة الهيدروجين أبسط ذرة معروفة وتركيبها الإلكتروني يتضمن وجود الإلكترون الوحيد في الفلك $1s$ عندما تكون الذرة في حالتها المستقرة أو يكون في أحد الأفلاك الأعلى طاقة عندما تكون الذرة في حالتها المثارة. أما بالنسبة للذرات الأكبر من الهيدروجين فإن تحديد تركيبها الإلكتروني هو أمر على جانب كبير من الأهمية وهو طريقة لوصف كيفية توزيع الإلكترونات في الأفلاك الذرية المختلفة الأمر الذي يعطي تأثيرا مباشرا على كيفية سلوكها الكيميائي.

اكتبي التوزيع الإلكتروني للذرات التي لها الأعداد الذرية من 2 و حتى 18، وانظري الكتاب صفحة 293 لمعرفة طريقة الكتابة العادية للتوزيع الإلكتروني وطريقة المربعات لتوضيح طريقة عزل الإلكترون.

قاعدة باولي للاستبعاد Pauli Exclusion Principle:

تطبق هذه القاعدة للذرات المحتوية على أكثر من إلكترون وتنص على أنه من المستحيل أن يتفق إلكترونين في نفس الذرة في أعدادهم الكمية الأربعة فإذا اتفق الإلكترونات في الأعداد الكمية الثلاثة الأولى فمن الواجب أن يكون لكل منهما عزل مختلف عن الآخر. وبعبارة أخرى أن كل فلك يجب أن يشغل فقط بالإلكترونين على شرط أن يكونا متعاكسين في الغزل. انظري الكتاب صفحة 294 لطريقة توزيع الإلكترونين في ذرة الهيليوم ^2He .

الخاصية البارامغناطيسية والخاصية الديامغناطيسية:

تعتبر قاعدة باولي للاستبعاد من أهم أسس ميكانيكا الكم، وما يجعلها أهم من أن تعتبر مجرد نظرية أنها مدعومة بمشاهدة تجريبية قاطعة فلو كان الإلكترونين الموجودان في الفلك $1s$ لذرة الهيليوم متوازيين في الغزل لكان المجموع الكلي للعزم الناتج عن حركتيهما المغزلية مساويا لمجموع ما يساهم به كل إلكترون حيث أنهما يعززان بعضهما بسبب غزلهما في نفس الاتجاه ولكن الحقيقة التجريبية تظهر أنهما ليسا كذلك مما يؤكد أنهما موجودان في الحالة المستقرة بشكل متعاكس في الغزل أي أن كلاهما يلغي العزم الناتج من حركة الآخر

وبذلك تعتبر ذرة الهيليوم ذرة ديامغناطيسية أي ذرة لا تحتوي على إلكترونات منفردة. أما ذرة الهيدروجين بالمقابل فهي ذرة بارامغناطيسية لأنها تحتوي على إلكترون وحيد منفرد.

وبصفة عامة تعرف المواد البارامغناطيسية paramagnetic substances بأنها المواد التي تنجذب إلى خطوط القوى الناشئة عن مجال مغناطيسي خارجي نتيجة لوجود إلكترونات منفردة في تركيبها الإلكتروني.

أما المواد الديامغناطيسية diamagnetic substances فهي المواد التي تتنافر مع خطوط القوى الناشئة عن مجال مغناطيسي خارجي وهذا راجع لأن تركيبها الإلكتروني يحتوي فقط على إلكترونات مزدوجة.

ومن قياس الخواص المغناطيسية للعناصر نحصل على أكثر الدلائل التجريبية المباشرة على كيفية ترتيب الإلكترونات في الأفلاك. وقد ساهمت التطورات الكبيرة التي طرأت على تقنيات أجهزة القياس في تمكين العلماء من تعيين التوزيع الإلكتروني وتحديد عدد الإلكترونات المنفردة لكل العناصر. وبصفة عامة يمكننا القول أن أي ذرة تحتوي على عدد ذري فردي هي ذرة ذات خواص بارامغناطيسية راجعة لوجود إلكترون أو أكثر في صورة منفردة. ولكننا بالمقابل لانستطيع أن نقول أن الذرات ذات العدد الذري الزوجي تكون دائما ديامغناطيسية فهي من الممكن أن يحتوي توزيعها على إلكترونين أو أكثر في صورة منفردة

وهذا كما في حالة ذرة الأكسجين 8O ذات العدد الذري الزوجي ولكنها تحتوي كما دلت القياسات التجريبية على إلكترونين منفردين كما سيظهر في المناقشة اللاحقة. تأثير الحجب في الذرات عديدة الإلكترونات:

وجد عمليا أن الفلك 2p أعلى طاقة بقليل من الفلك 2s للذرات متعددة الإلكترونات، لذلك فإنه لعمل توزيع إلكتروني لذرة تحتوي على 3 إلكترونات التوزيع الأقل طاقة هو $1s^2 2s^1$ وليس $1s^2 2p^1$ وهذا يفسر بناءا على ما يعرف بتأثير الحجب للأفلاك القريبة من النواة. يوضح الشكل 7. 27 رسم بياني لكيفية توزيع دالة الاحتمال القطري للأفلاك 1s و 2s و 2p ومن الشكل يظهر أنه نظرا لكبر حجم كل من 2s و 2p مقارنة بالفلك 1s فإن الإلكترونات فيهما سوف تقضي وقتها بعيدا عن النواة بشكل أكبر من حالة الإلكترونات في الفلك 1s، والفلك 1s كروي الشكل وقريب من النواة مما يجعل ارتباط الإلكترونين اللذان يشغلانه أكبر ما يمكن الأمر الذي يؤدي إلى حجب تأثير النواة جزئيا عن الإلكترونات في الفلكين 2s و 2p الأبعد عن النواة يقلل التجاذب الإلكتروني بين الإلكترونات فيهما وبين الشحنة الموجبة على النواة مقارنة بوضع إلكترونات الفلك 1s.

والأمر الذي يجعل الفلك 2s أقل طاقة من الفلك 2p رغم أنهما من نفس الغلاف الرئيس يرجع إلى طبيعة توزيع الكثافة الإلكترونية في كلاهما فكما يتضح من الشكل 7 . 27 أن حجم الفلك 2s أكبر من نظائره في 2p ولكن الكثافة الإلكترونية له بالقرب من النواة أكبر من الكثافة الإلكترونية لأفلاك 2p يتضح هذا من الجزء الصغير من دالة الاحتمال القطري للفلك 2s الأمر الذي يجعله فلكا أكبر اختراقا للجزء الداخلي من الذرة القريب من النواة وبذلك يصبح أقل حجبا بواسطة 1s مقارنة بالفلك 2p. وبصفة عامة فإن قدرة الفلك على الاختراق للمنطقة الداخلية من الذرة تقل كلما زادت قيمة l للأفلاك التي لها نفس عدد الكم الرئيس n بمعنى أن الترتيب سيكون كالآتي:

$$s > p > d > f > \dots$$

وحيث أن ثبات الإلكترون يتحدد بمدى ارتباطه بالنواة (أي قربه منها) فإن هذا سيؤدي إلى الإلكترونات في الفلك 2s أقل طاقة من إلكترونات الفلك 2p. أو بعبارة أخرى يتطلب نزع الإلكترونات من أفلاك 2p طاقة أقل من اللازمة لنزع إلكترونات الفلك 2s التي تعاني من تأثير حجبها عن النواة بواسطة الفلكين 1s و 2s الأقرب للنواة. وأخيرا يمكننا أن نقول أن الإلكترون الوحيد في ذرة الهيدروجين لا يعاني من أي تأثير حجب. راجعي الكتاب صفحة 296 لكيفية توزيع ذرات 4Be و 5B بطريقة الكتابة وطريقة المربعات.

قاعدة هوند Hund's Rule :

التي تنص على أن أكثر الطرق ثباتا لعمل التوزيع الإلكتروني للإلكترونات التي تحتل نفس الغلاف الفرعي هي أن تشغله بشكل متوازي الغزل أولا حتى تحقق أكبر عدد ممكن من الإلكترونات المنفردة ولاتبدأ في الإزدواج إلا حين لا يصبح أمامها خيار آخر. ولأمثلة على تطبيق هذه القاعدة انظري الكتاب صفحة 296 لكيفية عمل التوزيع الإلكتروني لكل من ذرات 6C و 7N و 8O بطريقة المربعات. ومن هنا نجد لماذا يحتوي الإكسجين على إلكترونين منفردين كما دلت القياسات التجريبية للخواص المغناطيسية التي ذكرناها سابقا.

يوضح الكتاب أيضا في صفحة 297 التوزيع الإلكتروني أيضا لذرات الفلور 9F والنيون 10Ne. ومنه تظهر الخواص الديامغناطيسي لذرة النيون التي أكدت القياسات التجريبية.

القواعد العامة لتوزيع الإلكترونات والأفلاك الذرية:

مما سبق يمكننا وضع القواعد التالية لكيفية عمل التوزيع الإلكتروني على مختلف الأغلفة الفرعية والأفلاك الذرية. هذه القواعد هي:

لكل غلاف رئيس قيمته n هناك عدد n أيضا من الأغلفة الفرعية أي للغلاف $n = 2$ هناك غلافان فرعيان هما $2s$ و $2p$.

كل غلاف فرعي له القيمة l يحتوي على عدد $(2l+1)$ من الأفلاك مثلا الغلاف الفرعي p يحتوي على 3 أفلاك.

لا يمكن أن يوجد أكثر من إلكترونين في كل فلك ذري وبالتالي فإن أقصى عدد للإلكترونات في كل غلاف فرعي هي ضعف عدد أفلاكه.

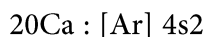
يمكن تعيين العدد الأقصى من الإلكترونات في كل غلاف رئيس حسب العلاقة $2n^2$. يوضح المثلين 7. 9 و 7. 10 هذه القواعد.

7. 9 مبدأ البناء الصاعد

وهو ما يعرف بمبدأ أوفباو aufbau أي البناء باللغة الألمانية، والذي ينص على كما يتزايد العدد الذري للعناصر بزيادة عدد البرتونات في النواة فإن الإلكترونات أيضا يتزايد عددها تدريجيا بزيادة العدد الذري للعناصر وتضاف تدريجيا للأفلاك حسب تزايد طاقتها. وهذا هو المبدأ الأساسي الذي به يتم عمل التوزيع الإلكتروني للعناصر وهو العامل الأساسي المؤثر على الخواص الكيميائية واختلافها في العناصر المختلفة كما سنرى لاحقا.

يوضح الجدول 3. 7 التوزيع الإلكتروني للعناصر بآءاً من الهيدروجين $1H$ وحتى عنصر الرونتجنيوم $111Rg$ (نسبة للعالم رونتجن) ويمثل الجدول طريقة كتابة التوزيع الإلكتروني باستخدام قلب الغاز الخامل (باستثناء عنصري الهيدروجين والهيليوم)

أي أن القوس المربع تحتوي على رمز الغاز الخامل الذي يمثل عدد الإلكترونات التي هي القلب الخامل للذرة والتي لا تدخل في التفاعلات الكيميائية ولا في الترابط، والتوزيع المكتوب هو فقط للإلكترونات التي تشغل الأفلاك الأعلى طاقة والأبعد عن النواة. ومن الملاحظ أن طريقة الكتابة هذه تحتم استخدام الغاز الخامل الذي يسبق العنصر ويقل عنه في العدد الذري بمعنى أننا كي نعمل التوزيع الإلكتروني لعنصر الصوديوم 11Na علينا أن نكتبه بدلالة عنصر النيون 10Ne وليس الأرجون 18Ar وكذلك لعنصر الكلور 17Cl فإننا أيضا نستخدم الدلالة بعنصر النيون 10Ne . استخدام هذه الطريقة يحتم على الطالب أن يحفظ الأعداد الذرية لجميع الغازات الخاملة عن ظهر قلب. وعند عمل التوزيع الإلكتروني لعنصر البوتاسيوم 19K فإن الدلالة تكون لعنصر الأرجون 18Ar الذي له التركيب الإلكتروني $3s^2 3p^6 [10\text{Ne}]$ ومنه يضاف الإلكترون التاسع عشر إلى الفلك $4s$ وليس $3d$ كما شرحنا سابقا. ليصبح التوزيع الإلكتروني لعنصر البوتاسيوم 19K والكالسيوم 20Ca كالتالي:



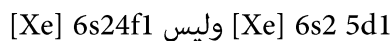
هذه الطريقة في التوزيع الإلكتروني يدعمها حقيقة التشابه الكبير في الخواص الكيميائية بين فلز البوتاسيوم والصوديوم والليثيوم اللذان لهما تركيب إلكتروني في الغلاف الأخير مشابه لتركيب الغلاف الأخير للبوتاسيوم. وبالمثل يتشابه كل من التوزيع الإلكتروني للغلاف الأخير والخواص الكيميائية للكالسيوم مع المغنسيوم.

وابتدأ من العنصر الذي له العدد الذري 21 وهو السكندريوم Sc وحتى عنصر النحاس 29Cu تظهر العناصر الانتقالية التي يتم فيها الملء التدريجي للفلك $3d$ وبذلك تعرف العناصر الانتقالية بأنها العناصر التي تحتوي على غلاف داخلي d غير مكتمل أو أن التركيب الإلكتروني لأكثر كاتيوناتها ثباتا تحتوي على غلاف d غير مكتمل. مرة أخرى يجب مراعاة تطبيق قواعد هوند عند عمل التوزيع الإلكتروني لعنصري الكروم 24Cr والنحاس 29Cu ، انظري الكتاب صفحة 299.

وبعد عنصر الزنك 30Zn تأتي 6 عناصر يتم فيها الملء التدريجي للفلك $4p$ حتى نصل إلى نهاية الدورة الرابعة الممثلة بالغاز الخامل الكريبتون 36Kr وبعده يظهر في بداية الدورة الخامسة عنصر الروبيديوم 37Rb الذي له التركيب الإلكتروني $5s1 [\text{Kr}]$ المشابه لتركيب البوتاسيوم. ومن ثم السترونشيوم 38Sr الذي له التركيب الإلكتروني $4s2 [\text{Kr}]$ ثم تظهر العناصر الانتقالية مرة أخرى إذ أن العناصر ذات الأعداد الذرية من 39 وحتى 47 (الفضة Ag) تمثل أيضا الملء التدريجي للفلك $4d$

مما يجعل التعريف السابق للعناصر الانتقالية ينطبق عليها. مع وجوب تطبيق قواعد هوند على عنصري المولبدنم 42Mo والفضة 47Ag . وبعد ذلك عنصر الكادميوم 48Cd ثم العنصر الستة التي يتم فيها الملء التدريجي للفلك $5p$ والتي تنتهي بغاز الزينون 54Xe .

بعد عنصري السيزيوم 55Cs والباريوم 56Ba يظهر عنصر اللانثانم 57La الذي له التركيب الإلكتروني:



ولكن ابتداءً من عنصر السيريوم 58Ce يبدأ ملء الفلك $4f$ لتظهر متسلسلة من 14 عنصر تلي عنصر اللانثانم حتي عنصر اللوتيتيوم 71Lu تعرف باسم عناصر اللانثانيدات نظرا لتشابهها الكيميائي مع عنصر اللانثانم وكذلك يطلق عليها اسم العناصر الأرضية النادرة. وبعد هذه العناصر تعود العناصر الانتقالية مرة أخرى للظهور ابتداءً من عنصر الهافنيوم 72Hf حتى الذهب 79Au ثم عنصر الزئبق 80Hg ثم ستة عناصر يتم فيها ملء الفلك $6p$ تدريجياً لتنتهي الدورة السادسة بالغاز الخامل الرادون 86Rn .

تبدأ الدورة السابعة بعنصر الفرانسيوم 87Fr ثم عنصر الراديوم 88Ra

ثم عنصر الأكتينيوم ^{89}Ac الذي يتشابه تركيبه الإلكتروني مع اللانثانم وبعده عنصر الثوريوم ^{90}Th الذي هو بداية متسلسلة الأكتينيدات وهي أيضا الأربعة عشر عنصرا التي تلي الأكتينيوم والتي تتشابه معه في الخواص الكيميائية والتي تنتهي بعنصر اللورنسيوم.

وأخيرا من الواجب التنويه على النقطتين التاليتين.

العناصر التي تلي عنصر اليورانيوم ^{92}U ليس لها وجود في الطبيعة وهي عناصر صناعية حضرت في معامل أبحاث الدراسات النووية. وكذلك عنصري التكنيتيوم ^{43}Tc والبروميثيوم ^{61}Pm .

العناصر التي لها عدد ذري أكبر من 83 أي العناصر ما بعد البزموت ^{83}Bi ليس لها أي نظير مستقر أي أنها جميعا عناصر مشعة حتى تلك التي تسبق اليورانيوم فهي عناصر موجودة في الطبيعة ولكنها مشعة.

الفصل السادس

الروابط الكيميائية

تعرف الرابطة بأنها أقصر مسافة بين ذرتين في مركب . والذرات تسعى للإرتباط ببعضها لتكون في وضع أكثر استقرارا .

أنواع الروابط .

الرابطة الايونية:

تتكون هذه الرابطة عند انتقال الكترون واحد أو أكثر من غلاف تكافؤ ذرة ما إلى غلاف نكافؤ ذرة أخرى وبعد الإنتقال تسمى الذرة الأولى بالكاتيون وتحمل شحنة موجبة والذرة الأخرى تسمى الأنيون وتحمل شحنة سالبة .

وتتناسب قوة الرابطة الأيونية طرديا مع قوة التجاذب بين الأيونين الموجب والسالب (الكاتيون والانيون) وعكسيا مع مربع المسافة بينهما .

ويزداد احتمال تكوين الرابطة الأيونية كلما زاد الفرق في قيم الكهروسالبية بين الذرتين
أمثلة :

فلوريد الليثيوم

أكسيد الكالسيوم

أكسيد الليثيوم

فلوريد الكالسيوم

خواص المركبات الأيونية:

التوصيل الجيد للتيار الكهربائي

درجات انصهارها وغليانها عالية

تذوب في المذيبات القطبية

سريعة التفاعل

الرابطة التساهمية:

في الرابطة التساهمية كل ذرة تساهم بالإلكترون لتشكل زوجا الكترونيا، وتسمى هذان الإلكترونان بالإلكترونات المشتركة. وقد أطلق على عملية الاندماج هذه اسم الرابطة التساهمية

ويمكن تصور تكون الرابطة التساهمية في جزيء الهيدروجين كما يلي:
أمثلة :

جزيء الفلور

جزيء الماء

جزيء ثاني أكسيد الكربون

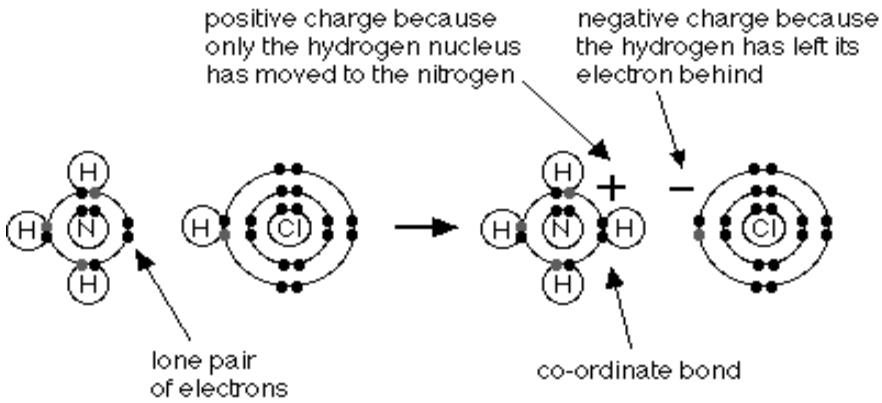
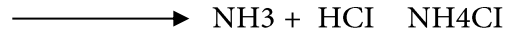
جزيء النشادر

الرابطة التناسقية

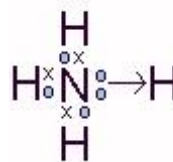
CO-ORDINATE (DATIVE COVALENT) BONDING

عبارة عن رابطة تساهمية تساهم فيها إحدى الذرتين بالزوج الإلكتروني الرابط بينما يقتصر دور الذرة الأخرى على المساهمة بمجال فارغ.

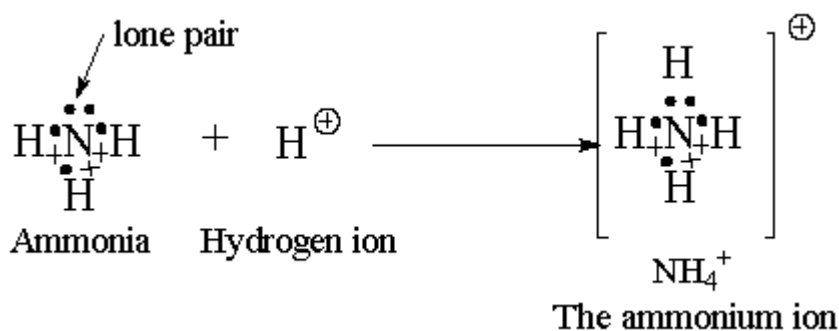
مثال 1: في تفاعل النشادر مع كلوريد الهيدروجين لانتاج ملح كلوريد الأمونيوم تتكون رابطة تناسقية بين ذرة النيتروجين في النشادر وذرة الهيدروجين في كلوريد الهيدروجين



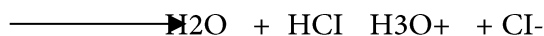
فالرابطية التناسقية تتكون بين (ذرة مانحة) تتكون عليها شحنة موجبة و(ذرة مستقبلية) تتكون عليها شحنة سالبة ويشار إلى الرابطة التناسقية عادةً بسهم يتجه من الذرة المانحة إلى الذرة المستقبلية .

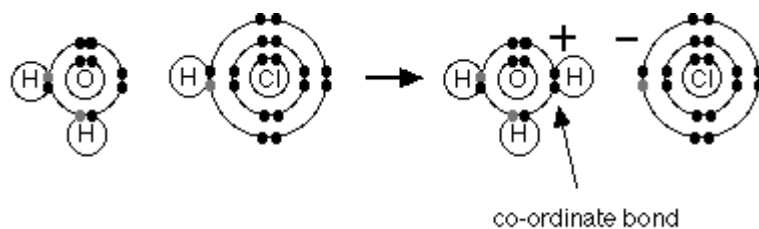


وحقيقة ما حدث في التفاعل السابق هو ارتباط جزيء النشادر بالبروتون ليتكون أيون الأمونيوم.

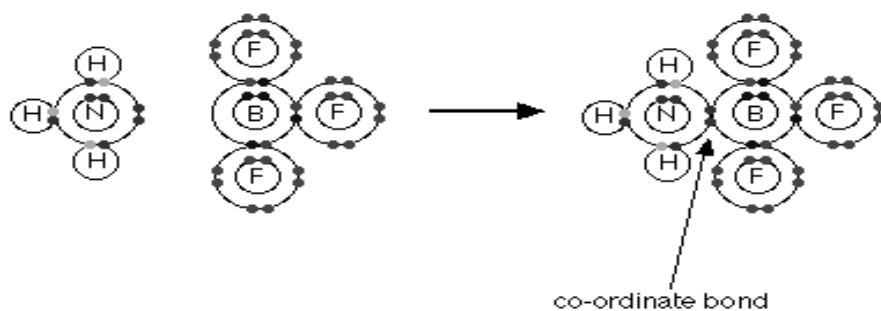
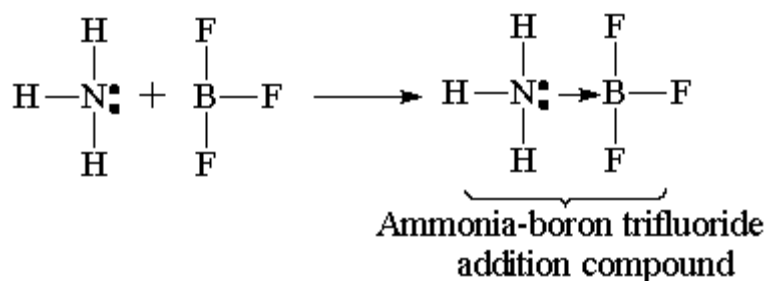


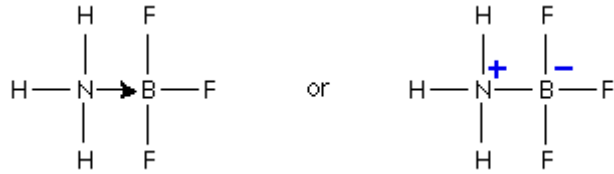
مثال 2 : عند إذابة غاز كلوريد الهيدروجين في الماء لتكوين حمض الكلور تتكون رابطة تناسقية بين ذرة الأكسجين في الماء وذرة الهيدروجين في كلوريد الهيدروجين .





وهنا تكون ذرة الأكسجين هي الذرة المانحة وذرة الهيدروجين الذرة المستقبلة.
 مثال 3 : في تفاعل النشادر مع ثالث فلوريد البورون تتكون رابطة تناسقية بين ذرة النيتروجين (المانحة) وذرة البورون (المستقبلة) .

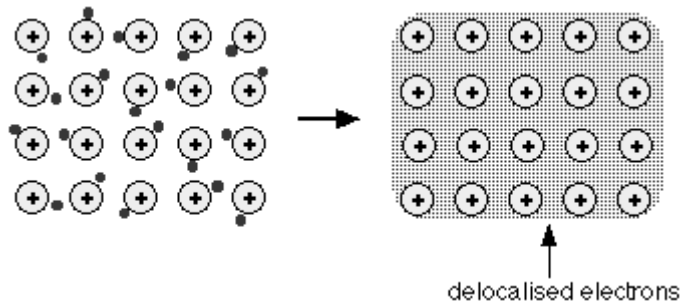




وتسمى المركبات الحاوية للروابط التناسقية بالمركبات التناسقية ، والجدير بالذكر أن معظم العناصر الانتقالية ترتبط بروابط تناسقية وتكوّن هذا النوع من المركبات .

الرابطة الفلزية (METALLIC BONDING)

جميع الفلزات (ماعدا الزئبق) توجد في الحالة العنصرية في الحالة الصلبة ولعل سبب ذلك هو تلك الروابط القوية التي تربط بين ذرات الفلز (المعدن) فيمكن النظر إلى الفلز في الحالة الصلبة كبحرٍ من الشحنات الموجبة (الأنوية) تتحرك بينها الإلكترونات بحرية وتنتقل من ذرة إلى أخرى .



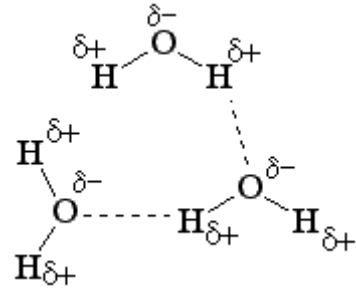
وترجع الكثير من خصائص الفلزات الطبيعية إلى طبيعة هذه الرابطة فالتوصيل الكهربائي والتوصيل الحراري للفلزات سببه هو حركة الالكترونات الحرة بين الذرات .



الرابطة الهيدروجينية :

عبارة عن تجاذب كهربائي ضعيف بين جزيئات المركب التساهمي القطبي المحتوي على ذرة هيدروجين .

مثال : الرابطة الهيدروجينية في الماء



فلاش يوضح الرابطة الهيدروجينية في الماء السائل

فلاش يوضح الرابطة الهيدروجينية في الثلج

وكما يتضح من المثال فإن الرابطة الهيدروجينية تربط الجزء السالب (ذرة ذات سالبية كهربية عالية) في جزيء المادة بالطرف الموجب (ذرة هيدروجين) في جزيء آخر .

أثر الرابطة الهيدروجينية على خواص المادة :

تؤثر الروابط الهيدروجينية على الخواص الطبيعية للمادة ، فدرجات غليان وانصهار المواد المحتوية على روابط هيدروجينية أعلى من درجات غليان وانصهار مثيلاتها من المواد ويبرز هذا الأثر بشكل واضح في خواص الماء، فللماء صفات خاصة ترجع إلى الروابط الهيدروجينية المميزة التي تربط بين جزيئاته ، فدرجة غليان الماء (100 درجة) مرتفعة جداً إذا ما قورنت بدرجات غليان مركبات عناصر المجموعة السادسة مع الهيدروجين بالرغم من أن الوزن الجزيء للماء أقل من الوزن الجزيء لهذه المركبات روابط (قوى) فان درفال :

ترتبط جزيئات المركبات التساهمية غير القطبية بعضها ببعض بروابط فيزيائية ضعيفة جداً ناتجة من تجاذب أنوية الذرات في جزيء معين مع الكثرونات التكافؤ في جزيء مجاور ، يطلق على هذه القوى روابط فان درفال .

الرابطة التناسقية:

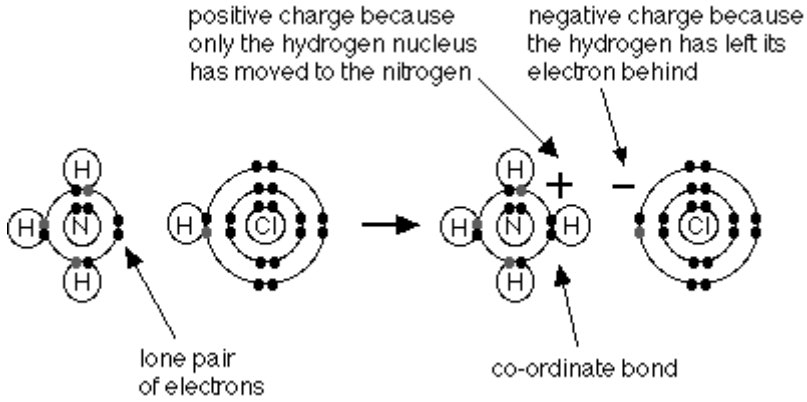
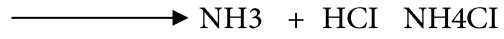
CO-ORDINATE (DATIVE COVALENT) BONDING

عبارة عن رابطة تساهمية تساهم فيها إحدى الذرتين بالزوج الإلكتروني الرابط

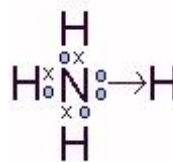
بينما يقتصر دور الذرة الأخرى على المساهمة بمجال فارغ.

مثال 1: في تفاعل النشادر مع كلوريد الهيدروجين لانتاج ملح كلوريد الأمونيوم تتكون

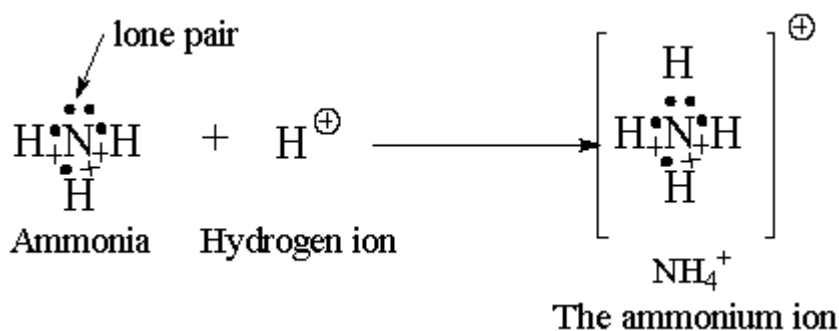
رابطة تناسقية بين ذرة النيتروجين في النشادر وذرة الهيدروجين في كلوريد الهيدروجين



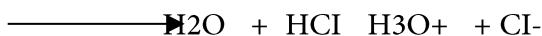
فالرابطية التناسقية تتكون بين (ذرة مانحة) تتكون عليها شحنة موجبة و(ذرة مستقبلية) تتكون عليها شحنة سالبة ويشار إلى الرابطة التناسقية عادةً بسهم يتجه من الذرة المانحة إلى الذرة المستقبلية .

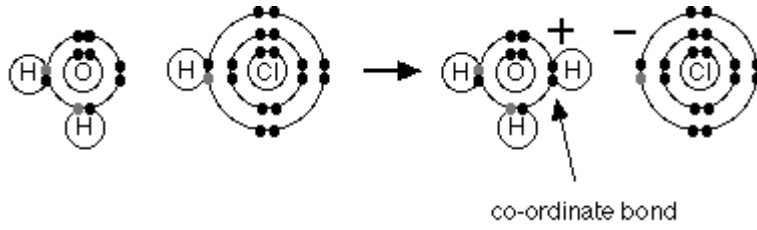


وحقيقة ما حدث في التفاعل السابق هو ارتباط جزيء النشادر بالبروتون ليتكون أيون الأمونيوم.

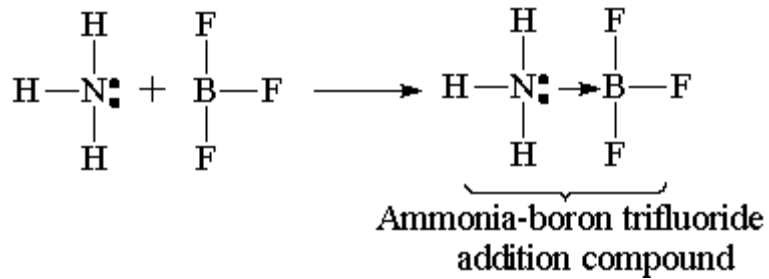


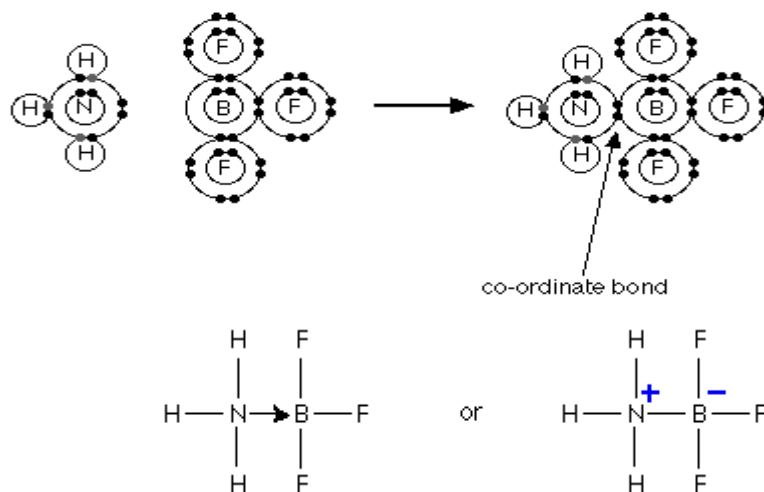
مثال 2 : عند إذابة غاز كلوريد الهيدروجين في الماء لتكوين حمض الكلور تتكون رابطة تناسقية بين ذرة الأكسجين في الماء وذرة الهيدروجين في كلوريد الهيدروجين .





وهنا تكون ذرة الأكسجين هي الذرة المانحة وذرة الهيدروجين الذرة المستقبلة.
 مثال 3 : في تفاعل النشادر مع ثالث فلوريد البورون تتكون رابطة تناسقية بين ذرة
 النيتروجين (المانحة) وذرة البورون (المستقبلة) .

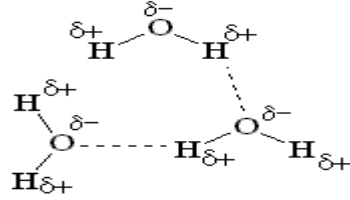




وتسمى المركبات الحاوية للروابط التناسقية بالمركبات التناسقية، والجدير بالذكر أن معظم العناصر الانتقالية ترتبط بروابط تناسقية وتكون هذا النوع من المركبات .
 الرابطة الهيدروجينية:

عبارة عن تجاذب كهربي ضعيف بين جزيئات المركب التساهمي القطبي المحتوي على ذرة هيدروجين .

مثال : الرابطة الهيدروجينية في الماء

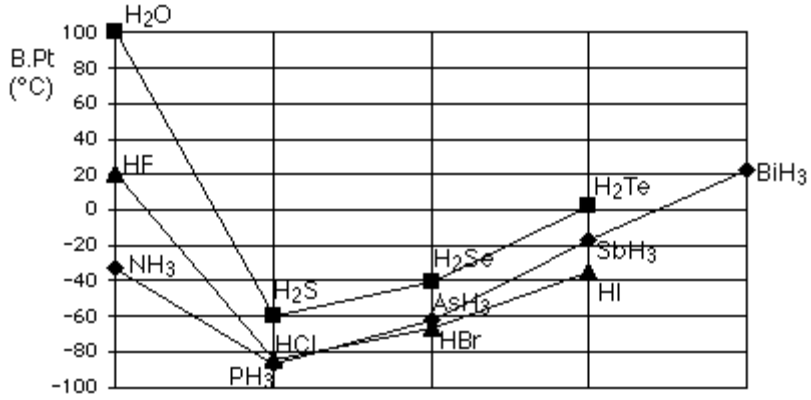


فلاش يوضح الرابطة الهيدروجينية في الماء السائل.

فلاش يوضح الرابطة الهيدروجينية في الثلج.

وكما يتضح من المثال فإن الرابطة الهيدروجينية تربط الجزء السالب (ذرة ذات سالبية كهربية عالية) في جزيء المادة بالطرف الموجب (ذرة هيدروجين) في جزيء آخر .
أثر الرابطة الهيدروجينية على خواص المادة:

تؤثر الروابط الهيدروجينية على الخواص الطبيعية للمادة ، فدرج الغليان وانصهار المواد المحتوية على روابط هيدروجينية أعلى من درجات غليان وانصهار مثيلاتها من المواد ويبرز هذا الأثر بشكل واضح في خواص الماء ، فللماء صفات خاصة ترجع إلى الروابط الهيدروجينية المميزة التي تربط بين جزيئاته ، فدرجة غليان الماء (100 درجة م) مرتفعة جداً إذا ما قورنت بدرجات غليان مركبات عناصر المجموعة السادسة مع الهيدروجين بالرغم من أن الوزن الجزيء للماء أقل من الوزن الجزيء لهذه المركبات .



كما أن للروابط الهيدروجينية التي تربط بين جزيئات الماء تأثير مباشر في القيمة العلي
 للكثافة التي يتخذها الماء والتي تساوي 1 جم / سم مكعب عند 4 درجة مئوية بينما
 تكون كثافة الماء أقل من (1 جم/سم مكعب) عند أعلى وأقل من (4 درجة م) وهذا ما
 يجعل الجليد يطفو على سطح التجمعات المائية عند تجمد الماء .
 وأيضاً ترجع خاصية التوتر السطحي المميزة في الماء إلى ارتباط جزيئات الماء بروابط
 هيدروجينية .

وفيما يلي مقارنة بين الماء والميثان من حيث درجة الغليان ودرجة الانصهار :

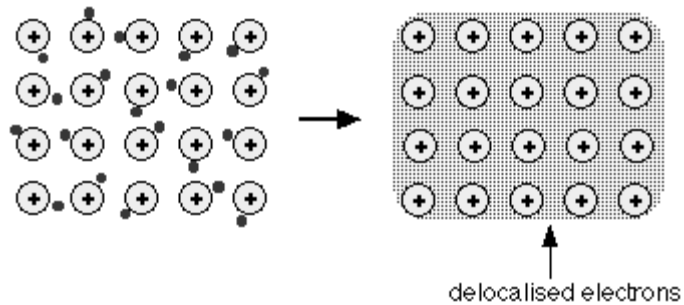
Boiling point /°C	Melting point /°C	Relative molecular mass
		CH ₄
-182	16	Relative molecular mass
-164	Boiling point /°C	
		H ₂ O
18	Relative molecular mass	
0	Melting point /°C	
100	Boiling point /°C	

يلاحظ الفرق الكبير في درجة الغليان والانصهار بين المركبين فالماء درجة غليانه وانصهاره أعلى بكثير من درجة غليان وانصهار الميثان بالرغم من تقارب الوزن الجزيئي لهما . وبالطبع فإن السبب يرجع إلى قوة الروابط الهيدروجينية الموجودة في الماء .

الرابطة الفلزية (METALLIC BONDING)

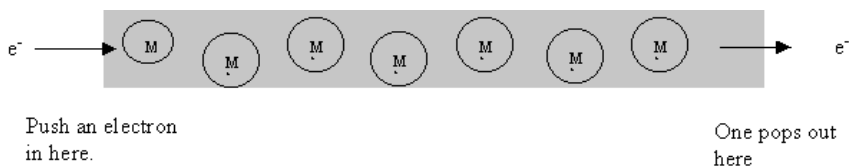
جميع الفلزات (ماعدا الزئبق) توجد في الحالة العنصرية فيا حالة الصلبة ولعل سبب ذلك هو تلك الروابط القوية التي تربط بين ذرات الفلز (المعدن)

فيمكن النظر إلى الفلز في الحالة الصلبة كبحرٍ من الشحنات الموجبة (الأنوية) تتحرك بينها الإلكترونات بحرية وتنتقل من ذرة إلى أخرى .



< menu="false" loop="true" quality="high">

وترجع الكثير من خصائص الفلزات الطبيعية إلى طبيعة هذه الرابطة فالتوصيل الكهربائي والتوصيل الحراري للفلزات سببه هو حركة الإلكترونات الحرة بين الذرات .



< menu="false" loop="true" quality="high">

روابط (قوى) فان درفال:

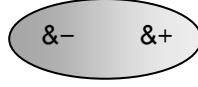
ترتبط جزيئات المركبات التساهمية غير القطبية بعضها ببعض بروابط فيزيائية ضعيفة جداً ناتجة من تجاذب أنوية الذرات في جزيء معين مع الكتلونات التكافؤ في جزيء مجاور ، يطلق على هذه القوى روابط فان درفال .

ومثال ذلك ترتبط جزيئات الهالوجينات في حالتها العنصرية بروابط فان درفال ونجد أنه بنزولنا إلى أسفل في المجموعة (من الفلور إلى اليود) تزداد قوة روابط فان درفال بسبب ازدياد العدد الذري (عدد البروتونات في الأنوية وعدد الالكترونات في مستويات الطاقة الالكترونية) لذلك نجد أنه كلما نزلنا إلى أسفل في المجموعة تزداد كثافة الهالوجين كما تزداد درجة غليانه وانصهاره . (الحقيقة هنا كعامل آخر يسبب هذه الزيادة وهو ازدياد الوزن الجزيئي بنزولنا إلى أسفل في مجموعة الهالوجينات) فبينما نجد الفلور غاز خفيف نجد الكلور غاز أثقل منه والبروم سائل واليود مادة صلبة .
عندما تدور الالكترونات عشوائيا حول النواه فانها تتركز احيانا في منطقة معينة وبالتالي تكون للذرة شحنة سالبة مؤقتة في تلك المنطقة ...

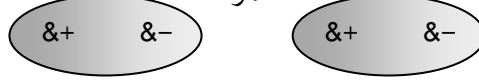
وفي الاتجاه المعاكس تكون الشحنة موجبة . من هنا تحدث عملية تجاذب بين الطرفين
الموجب المؤقت في المركب الاول والطرف السالب المؤقت في المركب والثاني والعكس
صحيح. وقوة الترابط هذه تسمى قوى فان ديرفال ولان موقع رابطة فان ديرفال غير
ثابت فهو متذبذب حسب حركة الالكترونات تكون هذه الرابطة ضعيفة جدا.
يجب أن يكون لدينا تصور كامل عن قوى فان ديرفال حتى نستطيع مناقشة الموضوع
والوصول إلى نتيجة ، لذا فأحب أن أضيف وأقول بأن قوى فان ديرفال عبارة عن قوى
كهربية (تجاذب كهربي) فهي في طبيعتها كالرابطة الأيونية وكالرابطة الهيدروجينية
ولكنه تجاذب كهربي ضعيف للغاية ناتج وكما ذكرت الأستاذة لافندر من الأقطاب
اللحظية المؤقتة (Temporary fluctuating dipoles) التي تنشأ في الجسيمات
المتعادلة نتيجة حركة الالكترونات وتركزها في جزء معين من الجسيم .



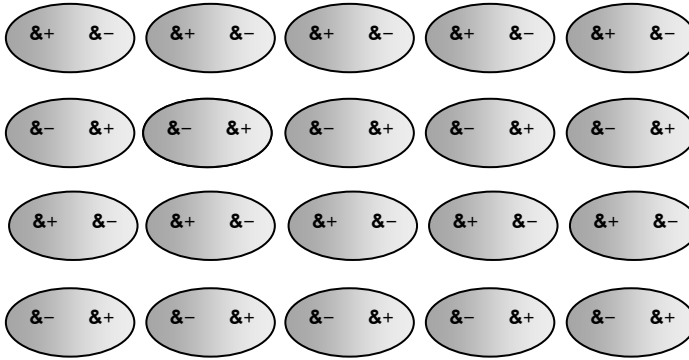
الجسيم المتعادل الشحنة قبل تكون الأقطاب



الجسيم المتعادل بعد اكتسابه الشحنات المؤقتة



رابطة فان ديرفال بين جسيمين



روابط فان ديرفال بين الجسيمات

ومن المعروف أن قوة هذه الروابط تعتمد على عاملين ...

الأول: عدد الالكترونات فكلما كان عدد الالكترونات في الجسيمات (ذرات أو جزيئات) أكثر كانت الرابطة أقوى وهذا ما يفسر ازدياد درجات غليان الهالوجينات كلما نزلنا إلى أسفل في عناصر المجموعة السابعة (أ).

والثاني : المسافة بين الجسيمات فكلما زادت هذه المسافة ضعفت الرابطة ولهذا نجد أن قوى فان ديرفال تزداد قوةً بزيادة الضغط لأن الجسيمات تكون متلاصقة أكثر بزيادة الضغط كما وأنها تضعف بارتفاع درجة الحرارة لأن الجسيمات تبتعد أكثر بارتفاع درجة الحرارة .

وعليه فإننا _ من وجهة نظري _ يمكن أن نخلص إلى النتيجة التالية:
وهي أن روابط فان ديرفال تربط بين جسيمات المادة الواحدة غالباً ويكون من الصعب تكون هذه الروابط بين مادتين منفصلتين ومختلفتين كما هو الحال في مثال الماصة والكتاب ولكبر المسافة بينهما (المقصود بالمسافة هنا المسافة على المستوى الذري او الجزيئي وليست المسافة المحسوسة والمنظورة) وبعد الجسيمات عن بعضها البعض .

قوى فان دير فال 3 أنواع على وجه الاجمال :
1) قوى لندن (اسم عالم ألماني) الضعيفة وهذه موجودة بين كافة الجزيئات (قطبية أو غير قطبية) و كذلك بين الايونات و الذرات حتى ولو كانت ذرات غاز خامل مثل الهيليوم.

(2) قوى ثنائية الاستقطاب (dipole-dipole) وهذه تنشأ فقط بين الجزيئات التي تملك استقطاباً مثل جزيئات حمض الهيدروبروميك (HBr) و تكون هكذا $HBr \cdots HBr$ لان الرابطة التساهمية بين الهيدروجين و البروم تربطعنصرين مختلفان في الكهروسالبية و لذلك تتحيز الالكترونات قليلا نحو البروم مما يجعل شحنته سالبة ضعيفة بينما تكون شحنة الهيدروجين موجبة ضعيفة .

(3) قوى الارتباط الهيدروجيني و تحصل هذه عندما يقع الهيدروجين بين ذرتين لهما كهروسالبية فائقة مثل (F,N,O) فمثلا ترتبط جزيئات حمض الهيدروفلوريك هيدروجينيا هكذا $H-F \cdots H-F$ مع ملاحظة أن الهيدروجين يعمل كجسر بين ذرات الفلور .

في جميع الاحوال يؤدي الارتباط بالقوى أعلاه الى تجاذب تماسك بين أجزاء المادة و يتعزز التماسك في الحالة الصلبة بحيث أنها لا تنهار أو تتفكك .

في السؤال المطروح ، الكتاب يتكون منسليوز (مادة الورق) وعليه أحبار (الكتابة) عضوية ولا عضوية , كذلك توجد فيهمواد لاصقة وصاقلة وغيرها فهو ككل فيه جاذبيات تماسك وتلاصق على مسافات ضئيلة. في المقابل ، المكتب قد يكون خشبا (السليوز هو جوهر مادة الخشب ولكنه لا يوجد لوحدهكمكون للخشب) و عليه مادة لاصقة (تسمى فورمايكا وهي بوليمر) و كذلك طلاء. المكتبفيه جاذبيات تماسك وتلاصق خاصة به وعلى مسافات ضئيلة و تختلف عن الاولى الموجودة لدى الكتاب.

حين وضع الكتاب على المكتب ، يكون الواقع مادة لها نوع محدد من التجاذبات (لنقل أ) و وضعت على مادة أخرى لها تجاذباتها (لنسميها ب). حتى ينشأ ارتباط بين أ و ب ، لا بد أن يمتلك أحدهما أو كلاهما خاصية المواد اللاصقة (adhesive) و هذا في الاصل غير متاح لهما.

الترابط الكيميائي

Chemical Bonding I

هناك سؤال مهم دائما ما يطرح هو لماذا تتفاعل الذرات من العناصر المختلفة دائما مع بعضها البعض؟ وما هي القوى التي تجمع الذرات مع بعضها في الجزيئات أو الأيونات في المركبات الأيونية؟ وما هو الشكل الذي تتخذه هذه الأصناف؟ وفي هذا الفصل والفصل القادم سنحاول أن نجيب على هذه الأسئلة وغيرها، حيث سنبدأ بدراسة أهم نوعين من أنواع الترابط وهما الترابط التساهمي والترابط الأيوني والقوى التي تعمل على ثباتهما.

9 . 1 طريقة لويس للتمثيل النقطي:

ساعد تطور الجدول الدوري وما يتطلبه من فهم لطبيعة التوزيع الإلكتروني العلماء كثيرا حتى يفهموا كيفية تكون الجزيئات للمركبات. حيث أوضح العالم جلبرت لويس أن الذرات تترايط مع بعضها حتى تحصل على أكثر التركيبات الإلكترونية ثباتا وهي التي تجعل الذرة تتخذ تركيبا مشابها للتركيب الإلكتروني للغاز النبيل (الخامل).

ومن المهم التنبيه أن عملية الترابط الكيميائي تتضمن التفاعلات فقط للإلكترونات الغلاف الأخير أي التي تعرف بالإلكترونات التكافوء في الذرة. وقد وضع لويس طريقة التمثيل النقطي للإلكترونات حتى يستطيع الدارس أن يتابع الإلكترونات التكافوء التي من الواجب أن لايتغير عددها في التفاعل الكيميائي، وتتضمن طريقة لويس كتابة رمز العنصر ثم احاطته بعدد من النقاط يماثل عدد إلكترونات التكافوء التي تمتلكها الذرة. يوضح الشكل 1.9 الجدول الدوري وفيه التمثيل النقطي لعناصر المجموعات الرئيسية وكذلك لعناصر الغازات النبيلة. حيث من المهم ملاحظة:

أنه فيما عدا الهيليوم فإن جميع الغازات النبيلة تمتلك ثمانية إلكترونات تكافوء valance electrons.

وأن عدد إلكترونات التكافوء لكل ذرة يتفق مع رقم المجموعة التي ينتمي إليها العنصر في الجدول الدوري (حسب التقييم القديم). فلو أخذنا الليثيوم على سبيل المثال نجد انه ينتمي إلى المجموعة الأولى أي أنه يحتوي على إلكترون تكافوء وحيد وبذلك يمثل بنقطة واحدة تمثل هذا الإلكترون. ويمثل البريليوم الذي يقع في المجموعة الثانية بنقطتين تعبر عن الإلكترونات التكافوء الخاصة به، وهكذا.

وأن العناصر التي تنتمي إلى نفس المجموعة لها نفس العدد من إلكترونات التكافوء وهذا يتفق مع حقيقة أنها جميعا تتشابه في التركيب الإلكتروني لغلافها الأخير.

وبسبب أن ذرات العناصر الانتقالية واللائثيدات والأكتينيدات تحتوي على غلاف داخلي غير مكتمل فمن الصعب أن تستخدم طريقة لويس المبسطة لوصف ترابطها. وفي هذا الفصل سوف نقوم باذن الله بدراسة كيفية استخدام الجدول الدوري والتركييب الإلكتروني للتنبؤ بنوعية الرابطة التي ستقوم الذرة بتكوينها في أي مركب وكذلك عدد الروابط الممكن لها تكوينهم لتكون أكثر استقرارا.

9 . 2 الرابطة الأيونية:

من المعروف أن ذرات العناصر التي تمتلك طاقة تأين صغيرة تميل إلى تكوين كاتيونات (أيونات موجبة) وبالمقابل فإن العناصر التي لها ألفة إلكترونية عالية تميل بدورها لتكوين أنيونات (أيونات سالبة). وهذا ما يجعلنا نضع القاعدة التالية أن عناصر المجموعتين الأولى والثانية أي الفلزات القلوية والفلزات القلوية الأرضية تكون كاتيونات بسهولة بسبب انخفاض قيم جهود التأين للإلكترونات التكافوء الخاصة بها. أما الأنيونات فالغالب أنها تتكون من عناصر الهالوجينات والأكسجين. وتتكون الرابطة الأيونية من القوة الكهروستاتيكية التي تعمل على ربط الأيونات المتخالفة في الشحنة مع بعضها البعض. ولشرح هذا نأخذ مركب فلوريد الليثيوم كمثال. عندما يتفاعل فلز الليثيوم مع غاز الفلور يتكون مسحوق أبيض اللون من فلوريد الليثيوم.

لفلز الليثيوم التركيب الإلكتروني : $2s1$ [He]

ولغاز الفلور التركيب الإلكتروني : $2s2 2p5$ [He]

وعندما تتقارب الذرتان من بعضهما ينتقل الإلكترون في الفلك $2s1$ لفلز الليثيوم إلى الفلك $2p5$ في الفلور وبذلك يصبح تمثيل لويس النقطة لهذه الذرات حسب ما هو موضح في الكتاب صفحة 359 - المعادلة 9.1 وباقي المعادلات. وبذلك يتحول الليثيوم إلى الكاتيون Li^+ الذي له تركيب غاز الهيليوم النبيل، ويتكون أيون الفلوريد F^- الذي له تركيب غاز النيون النبيل. ويتكون المركب من تجاذب هذين الأنيونين إلى بعضهما ليتكون المركب الذي هو في النهاية متعادل كهربيا.

وهناك الكثير من الأمثلة الشبيهة فمثلا يحترق فلز الكالسيوم في الهواء ليتكون مركب أكسيد الكالسيوم CaO حسب المعادلة الموضحة في صفحة 359. وفيها يفترض أن ينقسم جزيء الأكسجين إلى ذرتين حيث توضح المعادلة التمثيل النقطة بطريقة لويس لكيفية تفاعل احدهما مع كاتيون الكالسيوم Ca^{2+} . (لاتنسي أن تركزي على التركيب الإلكتروني لكل أيون وذرة).

حيث يتضمن تكون الكاتيون Ca^{2+} الذي له تركيب غاز الأرجون النبيل انتقال إلكترونين إلى ذرة الأكسجين فيتكون الأنيون O^{2-} الذي له تركيب غاز النيون النبيل. ولكن المركب CaO المتكون نفسه متعادل كهربيا.

وكثيرا ما لا تتفق عدد الشحنات على كل من الكاتيون والأيون أي تكون أحدهما أكبر من الثانية كما في حالة تكون مركب أكسيد الليثيوم Li_2O من احتراق فلز الليثيوم في الهواء. حسب المعادلة الموضحة في صفحة 360. ومعها معادلة التمثيل النقطي بطريقة لويس. التي يتضح فيها أن ذرة الأكسجين تستقبل إلكترونين من ذرتي ليثيوم. وكلا الأيونين المتكونين لهما تركيب أقرب غاز نبيل.

وعندما يتفاعل المغنسيوم مع النيتروجين عند درجات الحرارة العالية يتكون مركب نتريد المغنسيوم Mg_3N_2 الذي يتضمن انتقال 6 إلكترونات من المغنسيوم (2 من كل ذرة) إلى ذرتي النيتروجين ليتكون أيون النتريد N^{3-} الذي يشبه تركيبه غاز النيون النبيل. حسب المعادلات الموضحة في صفحة 360.

والمثال المحلول يوضح كيفية تكون مركب أكسيد الألومنيوم.

9. 3 طاقة الشبكة للمركبات الأيونية:

نستطيع من قيم جهود التأين والألفة الإلكترونية لمختلف العناصر أن نتوقع ما هي العناصر التي تحبذ أن تدخل في روابط أيونية. يعرف جهد التأين بأنه الطاقة اللازمة لنزع أقصى الإلكترونات بعدا عن النواة للذرة في حالتها الغازية.

وتعرف الألفة الإلكترونية بأنها الطاقة المنبعثة من استضافة الذرة في حالتها الغازية لإلكترون في أقصى أغلفتها بعدا عن النواة.

وكما نرى فإن كلا التعريفان يحددان الطاقة للذرة الغازية بينما تكون جميع المركبات الأيونية عند درجة الحرارة العادية و الضغط الجوي واحد في صورة مواد صلبة، مما يجعل قيم جهود التأين والألفة الإلكترونية غير كافية لتحديد مدى استقرار المركب الأيوني. وقد كنا ذكرنا سابقا أن المركب الأيوني يتكون من تركيب شبكي تتداخل فيه الأيونات المتخالفة الشحنة مع بعضها حيث تعمل كل أيون على احاطة نفسه بعدد محدد من الأيونات التي تخالفه في الشحنة. بمعنى أن ثبات المركب الأيوني يتحدد بناءا على محصلة القوى العديدة التي تمثل التفاعلات التي الأيونات المكونة للشبكة الأيونية وليس فقط على التفاعلات المتبادلة بين الكاتيون المنفرد والأيون المنفرد.

وتستخدم قيمة طاقة الشبكة البلورية لقياس مدى ثبات المركبات الأيونية حيث تعرف بأنها الطاقة اللازمة لعمل فصل كامل للأيونات المكونة للشبكة البلورية لمول واحد من مركب أيوني وتحويلها للحالة الغازية.

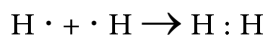
يوضح الجدول 9 . 1 (ص364) طاقة الشبكة بوحدة الكيلو جول / مول Kj/mole لعدد من المركبات الأيونية وقيم درجات الانصهار المقابلة لها. حيث يتضح من القيم أن هناك علاقة تقريبية بين هاتين القيمتين بحيث يمكننا أن نقول أنه كلما زادت قيمة طاقة الشبكة كلما زادت قيمة درجة انصهار المركب الأيوني.

وهذه يمكن تفسيرها كالتالي أنه كلما زاد ثبات المركب كلما أصبح أكثر قدرة على الاحتفاظ الأيونات واحتاج إلى طاقة أكبر لعملية الصهر التي هي عملية فصل الأيونات عن بعضها البعض ليتحول المركب من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة.

لاحظي أن المركبات الأيونية التي تحتوي على أيونات ذات شحنة مزدوجة لها درجات انصهار أعلى من تلك التي تتكون فقط من أيونات وحيدة الشحنة. لذلك فإن أعلى درجات الانصهار هي للمركبات $MgCl_2$ و Na_2O و MgO . وهذا بسبب أن قوى التجاذب الكولومبية (أي التي تعتمد على الشحنات) cumbic attraction forces تزداد كلما زادت شحنة الأيون.

9 . 4 الرابطة التساهمية:

رغم أن مفهوم الجزيء كان معروفا منذ وقت طويل إلا أن العالم جلبرت لويس كان هو أول من اقترح أن الترابط الكيميائي هو عملية تشارك الإلكترونات بين الذرات. وعليه فقد وصف الرابطة المتكونة في جزيء الهيدروجين على النحو التالي:



بمعنى أن الرابطة في الجزيء تتكون بازدياد الإلكترونين. وتتكون الرابطة التساهمية covalent bond من مساهمة كل ذرة بالإلكترون للرابطة التي تجمع بينهما. وعادة ما نشير لهذه الرابطة عند الكتابة بوضع خط يصل بين رمزي الذرتين.

وفي هذه الرابطة يقع الإلكترونين المكونان للرابطة التساهمية تحت تأثير نواقي الذرتين بقوى التجاذب التي تعملان على الإمساك بهما في الرابطة. وبصفة عامة تعتبر قوة التجاذب بين الأنوية الإلكترونية هي المسؤول الرئيس عن تكون الروابط التساهمية في جميع الجزئيات الأخرى.

وبالنسبة للذرات الأخرى عديدة الإلكترونات (عدا الهيدروجين) فإن الترابط التساهمي يتضمن فقط الإلكترونات الموجودة في غلاف التكافؤ. فإذا أخذنا ذرة الفلور التي لها التوزيع الإلكتروني $[\text{He}] 2s^2 2p^5$ على سبيل المثال نجد أن عملية الترابط فيها تتضمن فقط الإلكترونات في $2p$ و $2s$ أما إلكترونات الغلاف $1s$ فهي بسبب قربها الشديد من النواة لها طاقة منخفضة جدا مما يجعلها لاتشارك في الترابط وتبقى لتمثل القلب الداخلي المكتمل للذرة. وبرسم تمثل النقاط بطريقة لويس لذرة الفلور كما في الشكل 9.1 نجد أن ذرة الفلور لاتحتوي إلا على إلكترون واحد منفرد بينما جميع الإلكترونات الستة الأخرى في غلاف التكافؤ تكون مزدوجة وعندما تتكون الرابطة بين ذرتي فلور فإن هذين الإلكترونين يزدوجان ليكونا الرابطة التساهمية التي تجمع هاتين الذرتين ببعضهما في جزيء الفلور. والتي يمكن تمثيلها كما في صفحة 366 في الكتاب.

لاحظي أن الترابط يحدث فقط بين إلكترونين من الإلكترونات التكافؤ المقدمين من الذرتين المكونتين للجزيء بينما باقي الأزواج الإلكترونية تظل كما هي دون تغيير وهذه هي ما يطلق عليها الأزواج الفريدة lone pairs. انظري الكتاب.

تسمى الأشكال التي وضعناها لتمثيل الترابط في جزيء الهيدروجين وجزيء الفلور بتراكيب لويس Lewis structures وهي الطريقة المستخدمة للتعبير عن الروابط التساهمية المتكونة بين الذرات المختلفة إما بخط يمثل إلكترون الرابطة أو بنقطتين تكتبان بين رمزي الذرات الواصلة بينهما، وتمثل الأزواج الفريد كزوج من النقاط توضع على الذرة التي تمتلكها ولكن بصورة مستقلة عن الذرة الأخرى.

يتضح معنى ما سبق من طريقة كتابة تركيب لويس لجزيء الماء الذي يتكون من زوجين رابطتين بين كل ذرة هيدروجين وذرة الأكسجين هذا بالإضافة إلى زوجين فردين تحملهما ذرة الأكسجين. انظري الكتاب.

لاحظي أنه في كل من جزيء الفلور F_2 والماء H_2O تحققت القاعدة الثمانية octet rule أي أصبحت كل ذرة في الجزيء محاطة بثمانية إلكترونات أي صار لها نفس تركيب الغاز النبيل. راجعي الشكل 9.1. وانظري الكتاب - الشكل ذو الدوائر الحمراء. حيث تنص القاعدة الثمانية على أن أي ذرة عدا الهيدروجين تدخل في ترابط تساهمي لتعمل على احاطة نفسها بثمانية إلكترونات لتحصل على تركيب إلكتروني مستقر يشبه تركيب الغاز النبيل. أما ذرة الهيدروجين فبسبب صغر حجمها لا يمكنها ذلك ومساهمتها في الروابط تؤدي إلى احاطتها بإلكترونين فقط لتحصل على تركيب الهيليوم والغاز النبيل الوحيد الذي لا يمتلك تركيباً ثمانية لغلافه الأخير.

ومع أهمية القاعدة الثمانية إلا أن انطباقها التام لا يكون إلا لعناصر الدورة الثانية من الجدول الدوري أما عناصر الدورة الثالثة فكثيرا ما تظهر بعض الشذوذ عن هذه القاعدة.

كثيرا ما تحقق الذرات القاعدة الثمانية عن طريق تكوين:

روابط أحادية وهي التي تتمثل بزواج من الإلكترونات يجمعان ذرتين ببعضهما.
روابط مزدوجة وهي التي تتمثل بزواجين من الإلكترونات يجمعان ذرتين ببعضهما كما في حالة جزيء الأكسجين.

روابط ثلاثية وهي التي تتمثل بثلاث أزواج من الإلكترونات تجمع ذرتين ببعضهما كما في حالة جزيء النيتروجين.

انظري الكتاب كيف تحقق هذه الجزيئات عبر الروابط المزدوجة والثلاثية القاعدة الثمانية. وكذلك أمثلة عن جزيء الإيثيلين وثاني أكسيد الكربون والأستلين.

تتميز الروابط المزدوجة بأنها قصيرة مقارنة بطول الرابطة الأحادية، ويعرف طول الرابطة بأنه المسافة بين النواتين المكونتين للرابطة التساهمية في الجزيء. يوضح الجدول 2. 9 (ص368) القيم التجريبية لأطوال أنواع مختلفة من الروابط.

مقارنة بين خواص المركبات الأيونية وخواص المركبات التساهمية

تُظهر الخواص الفيزيائية فروق واضحة بين خواص المركبات الأيونية والتساهمية هذه الفروق راجعة إلى اختلاف طبيعة لقوى المكونة لكل نوع من أنواع الترابط. ففي المركبات التساهمية هناك نوعان من قوى التجاذب الأولى هي التي تعمل داخل الجزيء وينتج عنها الامساك بالذرات المختلفة المكونة للجزيء ببعضها البعض، أما النوع الآخر فهو الذي يعمل بين الجزيئات ويمثل القوى البينية التي تربط الجزيئات ببعضها البعض. هذا النوع الأخير من القوى يعتبر ضعيفا مقارنة بالنوع الأول العامل بين الذرات داخل الجزيء لذلك نجد أن الجزيئات المحتوية على روابط تساهمية يمكن أن تكون:

غازات (أي قوى بين الجزيئات ضعيفة جدا)

أو سوائل (أي قوى ضعيفة ولكنها أقوى من حالة الغازات)

ويمكن أن تكون الجزيئات التساهمية مواد صلبة وفي هذه الحالة تختلف القوى بين الجزيئات في شدتها فهناك مركبات تساهمية شديدة الصلابة مثل الألماس وهناك مركبات تساهمية صلبة ولكنها سهلة التكسر مثل النفثالين.

وبالمقابل فإن التجاذب الكهروستاتيكي الذي يجمع الأيونات المختلفة المكونة للشبكة الأيونية في المركبات الأيونية هي قوى كبيرة ولهذا السبب فإن جميع المركبات الأيونية بلا استثناء مركبات صلبة وذات درجات انصهار عالية ومعظمها أيضا يذوب في الماء ليكون محاليل إلكتروليتيّة لها قدرة كبيرة على توصيل الكهرباء.

كما أن مصاهير المركبات الأيونية هي مواد موصلة جيدة للكهرباء ولكن المركبات الأيونية في حالتها الصلبة رديئة التوصيل للكهرباء.

أما المركبات التساهمية فمعظمها لا يذوب في الماء وقليل منها له القدرة على توصيل الكهرباء. انظري الجدول 9. 3 (ص368) الذي يوضح مقارنة بين الخواص الفيزيائية لمركب كلوريد الصوديوم كنموذج لمركب أيوني ورابع كلوريد الكربون كنموذج لمركب تساهمي.

9. 5 السالبة الكهربائية:

عندما تتكون رابطة من ذرتين متشابهتين فإن إلكترون الرابطة سيكونان موجودان في منتصف المسافة بين الذرتين بحيث يتم تقاسمهما بشكل متساوي، بمعنى أن الإلكترونين سيقتضيان أوقات متساوية في الفضاء حول كل ذرة. أما في حالة المركب HF التساهمي فإن الذرتين لا تقتسمان إلكترون الرابطة بشكل متساو والإلكترونات تكون أقرب للفضاء المحيط بذرة الفلور والرابطة المتكونة بينهما تسمى رابطة تساهمية قطبية polar covalent bond. والشكل 9. 4 يوضح أن كثافة السحابة الإلكترونية عند ذرة الهيدروجين تكون أقل كثيرا من كثافة السحابة الإلكترونية حول ذرة الفلور هذا التوضيح يمثل عدم التجانس في توزيع السحابة الإلكترونية للروابط القطبية التي يمكن اعتبارها حالة وسطية بين الرابطة التساهمية العادية والرابطة الأيونية.

وتدل قيمة السالبة الكهربائية للذرات المختلفة على مدى قطبية الرابطة من عدمها، وتعرف السالبة الكهربائية بأنها قدرة الذرة على الإستحواذ على إلكترونات الرابطة. بحيث كلما زادت قيمة السالبة الكهربائية للذرة كلما دل ذلك على زيادة قدرتها على جذب إلكترونات الرابطة ناحيتها. وكما هو متوقع فإنها قيمة معتمدة على قيم جهود التأين والألفة الإلكترونية للذرة. فمثلا نجد أن ذرة الفلور تمتلك ألفة إلكترونية عالية جدا وذلك لحاجتها الشديدة للحصول على إلكترون تكمل به التركيب الثماني الخامل لغلافها الأخير وبالمثل فإنها لاتفقد أي من إلكتروناتها بسهولة فهي تمتلك قيمة جهد تأين عالي جدا ولذلك فإنها تعتبر الذرة الأعلى سالبة كهربية على الإطلاق تليها ذرة الأكسجين ثم تتساوى كل ذرات الكلور والنيروجين في المركز الثالث، حسب القيم الموضحة في الشكل 9 . 5. وبالمقابل نجد أن ذرة الصوديوم تفقد إلكترونها الحادي عشر بسهولة تامة لتحصل على تركيب النيون الخامل وكذلك فإن قدرتها على استضافة أي إلكترون في غلافها الأخير ذات قيمة منخفضة جدا لذلك فإن قيمة السالبة الكهربائية لها منخفضة جدا مثلها في ذلك مثل جميع الفلزات القلوية (المجموعة 1A) والفلزات القلوية الأرضية (المجموعة 2A).

ومن التعريف والمناقشة السابقة نجد أن السالبة الكهربائية هي عبارة عن خاصية نسبية لا تظهر للذرة إلا عند مقارنتها بالذرات الأخرى. وأنها تتعلق بشكل مباشر بالخاصية الفلزية فهي تزيد بتناقص الخاصية الفلزية للعناصر عبر الدورة في الجدول الدوري فمن المعروف أن الخاصية الفلزية تقل في الاتجاه من اليسار إلى اليمين وكذلك تزيد السالبة الكهربائية عند الاتجاه من اليسار إلى اليمين . لاحظي أن بداية الجدول الدوري هي من اليسار). وقد وجد انه كلما زاد الفرق بين عنصرين في قيمة سالبتهما الكهربائية بشكل كبير كلما كانت الفرصة أكبر لتكون رابطة أيونية بينهما. فمن المعروف أن الهالوجينات التي لها أعلى قيم سالبة كهربية تكون مركبات أيونية مع الفلزات القلوية والفلزات القلوية الأرضية اللواتي لهم أقل قيم سالبة كهربية.

وعندما لا يكون الفرق بين العنصرين في قيم السالبة الكهربائية كبيرا ولكنه فرق موجود فإن الرابطة المتكونة تكون قطبية وتنحاز إلكترونات الرابطة فيها ناحية الذرة التي لها قيمة أعلى للسالبة الكهربائية. يوضح المثال المحلول 2. 9 كيف تساعد قيم السالبة الكهربائية لمختلف الذرات في تحديد ما إذا كان المركب المتكون بينهم أيونيا أم تساهميا.

السالبة الكهربائية وأعداد الأكسدة:

يعرف عدد التأكسد بأنه عدد الشحنات التي تحملها أي ذرة في حالة ما حصل انتقال كامل للإلكترونات للذرة ذات السالبة الكهربائية الأعلى في الجزيء. خذي مركب الأمونيا NH_3 على سبيل المثال تعطي كل ذرة هيدروجين لذرة النيتروجين إلكترونات لتساهم في تكوين الرابطة وبذلك تصبح الشحنة الموجودة على ذرة النيتروجين 3- ولكل ذرة هيدروجين شحنة مقدارها +1 ويصبح عدد تأكسد النيتروجين 3- وعدد تأكسد الهيدروجين +1.

وفي مركب فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 وتركيب لويس الموضح له في الكتاب صفحة 372 نجد أن الرابطة بين ذرتي الأكسجين المتماثلتين لاتساهمان في تحديد عدد تأكسد الأكسجين الذي يتحدد عدد تأكسده من مساهمة كل ذرة هيدروجين التي تعطي لكل ذرة أكسجين إلكترونات وبذلك يصبح عدد تأكسد الهيدروجين +1 وعدد تأكسد الأكسجين 1- أي خلاف ما هو مألوف للأكسجين عموما وهي تعتبر حالة خاصة.

9 . 6 كتابة تراكيب لويس:

بالرغم من أن طريقة لويس للتمثيل النقطي والقاعد الثمانية لاتكفيان لوضع تصور حقيقي لكيفية حدوث الرابطة التساهمية إلا أنهما يقدمان مساعدة فعالة لتوضيح مخطط الترابط في كثير من المركبات، وكذلك لتوضيح خواص وتفاعلات الجزيئات. وهناك عدد من القواعد المتبعة لكتابة تراكيب لويس من المهم التدرب عليها جيدا.

اكتب هيكل المركب باستخدام رموز العناصر التي يتكون منها بحيث تكون العناصر المترابطة بجانب بعضها. هذه الخطوة بسيطة للجزيئات البسيطة مثل الجزيئات ثنائية الذرة ولكنها للجزيئات الأعلى تتطلب معرفة أو تخمين الذرة المركزية فمثلا في حالة ثاني أكسيد الكربون من الواضح أن الذرة المركزية هي الكربون. وفي حالة الأمونيا NH_3 الذرة المركزية هي بدون شك النيتروجين. وبصفة عامة يقال أن الذرة الأقل سالبية كهربية غالبا ما تحتل الموضع المركزي كما في حالة SO_3 . وغالبا ما يحتل كل من الهيدروجين والفلور المواضع الطرفية في الجزيئات.

احسب العدد الكلي للإلكترونات التكافؤ المتوفرة لجميع الذرات المكونة للجزيء بالرجوع إلى الشكل 1.9 إن لزم الأمر. وإذا كان لدينا أيون فعليا أن نضيف عدد الشحنات إلى العدد الكلي من الإلكترونات في حالة الكربونات CO_3^{2-} لدينا 4 الكترونات من الكربون وستة إلكترونات لكل ذرة أكسجين أي 18 إلكترون وعليها تضاف إلكترون الشحنة السالبة. أما في حالة الكاتيونات فالعكس حيث تطرح قيمة الشحنة الموجبة من العدد الكلي كما في حالة أيون الأمونيوم NH_4^+ الذي يحتوي على 5 إلكترونات من النيتروجين أربعة من الهيدروجين ليصبح المجموع تسعة تطرح منها الشحنة الموجبة ويكون العدد الكلي 8 إلكترونات.

اكتبي رابطة أحادية على الأقل بين الذرة المركزية والذرات المحيطة بها ثم اكمل عدد ثمانية إلكترونات للذرات المحيطة مع الأخذ في الاعتبار أن الهيدروجين يشذ في أن أقصى استيعاب له هو إلكترونين فقط. وبذلك تصبح الإلكترونات التي لا تدخل في الترابط على هيئة أزواج فريدة على الذرات. وذلك حتى يكتمل العدد الكلي للإلكترونات حسب ما حسبته في الخطوة 2.

وإذا ظلت الذرة المركزية تحمل عددا من الإلكترونات أقل من ثمانية فعليك أن تكمل العدد بإضافة روابط ثنائية وثلاثية بالتشارك مع الأزواج الفريد على الذرات المحيطة. الأمثلة المحلولة 9 . 3 و 9 . 4 في صفحة 373 توضح هذه القواعد. وكذلك المثال 9 . 5 في صفحة 374.

9 . 9 الشذوذ عن القاعدة الثمانية:

لا تنطبق القاعدة الثمانية بشكل تام سوى على عدد محدود من الذرات، والحقيقة أن عنصري البريليوم والبورون أيضا من الدورة الثانية لا يستطيعان أساسا تحقيق هذه القاعدة. والكثير من العناصر في الدورة الثالثة تحقق القاعدة ولكن هناك الكثير من الأمثلة لشذوذ عنها وفيما يأتي تفصيل لهذا الأمر.

النواقص عن الثمانيات:

كما في حالة هيدريد البريليوم BeH_2 حيث لا يستطيع البريليوم أصلا الوصول إلى التركيب الثماني لعدم دخول الفلك $2p$ في التوزيع الإلكتروني له. ومثله في هذا مثل مركب ثالث فلوريد البورون BF_3 .

الجزئيات ذات اعداد الإلكترونات الفردية:

وذلك مثل جزيء أكسيد النيتريك NO الذي يحتوي على 11 إلكترونات مما يجعل تحقيق القاعدة الثمانية مستحيلا بالنسبة لذرة النيتروجين ومثله جزيء ثاني أكسيد النيتروجين NO_2 كما في الرسم صفحة 381.

الزيادة عن الثمانيات:

وهذه تحدث لبعض عناصر الدورة الثالثة خاصة عنصري الكبريت $16S$ والفسفور $15P$ في بعض مركباتهم مثل مركب سادس فلوريد الكبريت SF_6 ولكن يتبع الكبريت القاعدة الثمانية في مركب ثاني كلوريد الكبريت SCl_2 (الأمثلة موضحة في الكتاب صفحة 381). الأمثلة المحلولة $9 \cdot 9$ و $9 \cdot 10$ و $9 \cdot 11$ توضح أمثلة على مركبات تشذ عن القاعدة الثمانية.

هناك سؤال مهم دائماً ما يطرح هو لماذا تتفاعل الذرات من العناصر المختلفة دائماً مع بعضها البعض؟ وما هي القوى التي تجمع الذرات مع بعضها في الجزيئات أو الأيونات في المركبات الأيونية؟ وما هو الشكل الذي تتخذه هذه الأصناف؟ وفي هذا الفصل والفصل القادم سنحاول أن نجيب على هذه الأسئلة وغيرها، حيث سنبدأ بدراسة أهم نوعين من أنواع الترابط وهما الترابط التساهمي والترابط الأيوني والقوى التي تعمل على ثباتهما.

9 . 1 طريقة لويس للتمثيل النقطي:

ساعد تطور الجدول الدوري وما يتطلبه من فهم لطبيعة التوزيع الإلكتروني العلماء كثيراً حتى يفهموا كيفية تكون الجزيئات للمركبات. حيث أوضح العالم جلوبت لويس أن الذرات تترايط مع بعضها حتى تحصل على أكثر التركيبات الإلكترونية ثباتاً وهي التي تجعل الذرة تتخذ تركيباً مشابهاً للتركيب الإلكتروني للغاز النبيل (الخامل). ومن المهم التنبيه أن عملية الترابط الكيميائي تتضمن التفاعلات فقط للإلكترونات الغلاف الأخير أي التي تعرف بالإلكترونات التكافوء في الذرة. وقد وضع لويس طريقة التمثيل النقطي للإلكترونات حتى يستطيع الدارس أن يتابع الإلكترونات التكافوء التي من الواجب أن لا يتغير عددها في التفاعل الكيميائي،

وتتضمن طريقة لويس كتابة رمز العنصر ثم احاطته بعدد من النقاط يماثل عدد إلكترونات التكافؤ التي تمتلكها الذرة. يوضح الشكل 1.9 الجدول الدوري وفيه التمثيل النقطي لعناصر المجموعات الرئيسية وكذلك لعناصر الغازات النبيلة. حيث من المهم ملاحظة:

أنه فيما عدا الهيليوم فإن جميع الغازات النبيلة تمتلك ثمانية إلكترونات تكافؤ
valance electrons.

وأن عدد إلكترونات التكافؤ لكل ذرة يتفق مع رقم المجموعة التي ينتمي إليها العنصر في الجدول الدوري (حسب الترقيم القديم). فلو أخذنا الليثيوم على سبيل المثال نجد أنه ينتمي إلى المجموعة الأولى أي أنه يحتوي على إلكترون تكافؤ وحيد وبذلك يمثل بنقطة واحدة تمثل هذا الإلكترون. ويمثل البريليوم الذي يقع في المجموعة الثانية بنقطتين تعبر عن الإلكترونات التكافؤ الخاصة به، وهكذا.

وأن العناصر التي تنتمي إلى نفس المجموعة لها نفس العدد من إلكترونات التكافؤ وهذا يتفق مع حقيقة أنها جميعا تتشابه في التركيب الإلكتروني لغلافها الأخير. وبسبب أن ذرات العناصر الانتقالية واللانثينيدات والأكتينيدات تحتوي على غلاف داخلي غير مكتمل فمن الصعب أن تستخدم طريقة لويس المبسطة لوصف ترابطها.

وفي هذا الفصل سوف نقوم باذن الله بدراسة كيفية استخدام الجدول الدوري والتركيب الإلكتروني للتنبؤ بنوعية الرابطة التي ستقوم الذرة بتكوينها في أي مركب وكذلك عدد الروابط الممكن لها تكوينهم لتكون أكثر استقرارا.

9 . 2 الرابطة الأيونية:

من المعروف أن ذرات العناصر التي تمتلك طاقة تأين صغيرة تميل إلى تكوين كاتيونات (أيونات موجبة) وبالمقابل فإن العناصر التي لها ألفة إلكترونية عالية تميل بدورها لتكوين أنيونات (أيونات سالبة). وهذا ما يجعلنا نضع القاعدة التالية أن عناصر المجموعتين الأولى والثانية أي الفلزات القلوية والفلزات القلوية الأرضية تكون كاتيونات بسهولة بسبب انخفاض قيم جهود التأين للإلكترونات التكافوء الخاصة بها. أما الأنيونات فالغالب أنها تتكون من عناصر الهالوجينات والأكسجين. وتتكون الرابطة الأيونية من القوة الكهروستاتيكية التي تعمل على ربط الأيونات المتخالفة في الشحنة مع بعضها البعض. ولشرح هذا نأخذ مركب فلوريد الليثيوم كمثال. عندما يتفاعل فلز الليثيوم مع غاز الفلور يتكون مسحوق أبيض اللون من فلوريد الليثيوم.

لفلز الليثيوم التركيب الإلكتروني : $[\text{He}] 2s^1$

ولغاز الفلور التركيب الإلكتروني : $[\text{He}] 2s^2 2p^5$

وعندما تتقارب الذرتان من بعضهما ينتقل الإلكترون في الفلك $2s_1$ لفلز الليثيوم إلى الفلك $2p_5$ في الفلور وبذلك يصبح تمثيل لويس النقطة لهذه الذرات حسب ما هو موضح في الكتاب صفحة 359 - المعادلة 9.1 وباقي المعادلات. وبذلك يتحول الليثيوم إلى الكاتيون Li^+ الذي له تركيب غاز الهيليوم النبيل، ويتكون أيون الفلوريد F^- الذي له تركيب غاز النيون النبيل. ويتكون المركب من تجاذب هذين الأنيونين إلى بعضهما ليتكون المركب الذي هو في النهاية متعادل كهربيا.

وهناك الكثير من الأمثلة الشبيهة فمثلا يحترق فلز الكالسيوم في الهواء ليتكون مركب أكسيد الكالسيوم CaO حسب المعادلة الموضحة في صفحة 359. وفيها يفترض أن ينقسم جزيء الأكسجين إلى ذرتين حيث توضح المعادلة التمثيل النقطة بطريقة لويس لكيفية تفاعل احدهما مع كاتيون الكالسيوم Ca^{2+} . (لاتنسي أن تركزي على التركيب الإلكتروني لكل أيون وذرة).

حيث يتضمن تكون الكاتيون Ca^{2+} الذي له تركيب غاز الأرجون النبيل انتقال إلكترونين إلى ذرة الأكسجين فيتكون الأنيون O^{2-} الذي له تركيب غاز النيون النبيل. ولكن المركب CaO المتكون نفسه متعادل كهربيا.

وكثيرا ما لا تتفق عدد الشحنات على كل من الكاتيون والأيون أي تكون أحدهما أكبر من الثانية كما في حالة تكون مركب أكسيد الليثيوم Li_2O من احتراق فلز الليثيوم في الهواء. حسب المعادلة الموضحة في صفحة 360. ومعها معادلة التمثيل النقطي بطريقة لويس. التي يتضح فيها أن ذرة الأكسجين تستقبل إلكترونين من ذرتي ليثيوم. وكلا الأيونين المتكونين لهما تركيب أقرب غاز نبيل.

وعندما يتفاعل المغنسيوم مع النيتروجين عند درجات الحرارة العالية يتكون مركب نتريد المغنسيوم Mg_3N_2 الذي يتضمن انتقال 6 إلكترونات من المغنسيوم (2 من كل ذرة) إلى ذرتي النيتروجين ليتكون أيون النتريد N^{3-} الذي يشبه تركيبه غاز النيون النبيل. حسب المعادلات الموضحة في صفحة 360.

والمثال المحلول يوضح كيفية تكون مركب أكسيد الألومنيوم.

9.3 طاقة الشبكة للمركبات الأيونية

نستطيع من قيم جهود التأين والألفة الإلكترونية لمختلف العناصر أن نتوقع ما هي العناصر التي تحبذ أن تدخل في روابط أيونية. يعرف جهد التأين بأنه الطاقة اللازمة لنزع أقصى الإلكترونات بعدا عن النواة للذرة في حالتها الغازية.

وتعرف الألفة الإلكترونية بأنها الطاقة المنبعثة من استضافة الذرة في حالتها الغازية لإلكترون في أقصى أغلفتها بعدا عن النواة.

وكما نرى فإن كلا التعريفان يحددان الطاقة للذرة الغازية بينما تكون جميع المركبات الأيونية عند درجة الحرارة العادية و الضغط الجوي واحد في صورة مواد صلبة، مما يجعل قيم جهود التأين والألفة الإلكترونية غير كافية لتحديد مدى استقرار المركب الأيوني. وقد كنا ذكرنا سابقا أن المركب الأيوني يتكون من تركيب شبكي تتداخل فيه الأيونات المتخالفة الشحنة مع بعضها حيث تعمل كل أيون على احاطة نفسه بعدد محدد من الأيونات التي تخالفه في الشحنة. بمعنى أن ثبات المركب الأيوني يتحدد بناءا على محصلة القوى العديدة التي تمثل التفاعلات التي الأيونات المكونة للشبكة الأيونية وليس فقط على التفاعلات المتبادلة بين الكاتيون المنفرد والأيون المنفرد.

وتستخدم قيمة طاقة الشبكة البلورية لقياس مدى ثبات المركبات الأيونية حيث تعرف بأنها الطاقة اللازمة لعمل فصل كامل للأيونات المكونة للشبكة البلورية لمول واحد من مركب أيوني وتحويلها للحالة الغازية.

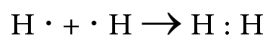
يوضح الجدول 9 . 1 (ص364) طاقة الشبكة بوحدات الكيلو جول / مول Kj/mole لعدد من المركبات الأيونية وقيم درجات الانصهار المقابلة لها. حيث يتضح من القيم أن هناك علاقة تقريبية بين هاتين القيمتين بحيث يمكننا أن نقول أنه كلما زادت قيمة طاقة الشبكة كلما زادت قيمة درجة انصهار المركب الأيوني.

وهذه يمكن تفسيرها كالتالي أنه كلما زاد ثبات المركب كلما أصبح أكثر قدرة على الاحتفاظ الأيونات واحتاج إلى طاقة أكبر لعملية الصهر التي هي عملية فصل الأيونات عن بعضها البعض ليتحول المركب من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة.

لاحظي أن المركبات الأيونية التي تحتوي على أيونات ذات شحنة مزدوجة لها درجات انصهار أعلى من تلك التي تتكون فقط من أيونات وحيدة الشحنة. لذلك فإن أعلى درجات الانصهار هي للمركبات $MgCl_2$ و Na_2O و MgO . وهذا بسبب أن قوى التجاذب الكولومبية (أي التي تعتمد على الشحنات) $coulombic\ attraction\ forces$ تزداد كلما زادت شحنة الأيون.

9 . 4 الرابطة التساهمية:

رغم أن مفهوم الجزيء كان معروفا منذ وقت طويل إلا أن العالم جلبرت لويس كان هو أول من اقترح أن الترابط الكيميائي هو عملية تشارك الإلكترونات بين الذرات. وعليه فقد وصف الرابطة المتكونة في جزيء الهيدروجين على النحو التالي:



بمعنى أن الرابطة في الجزيء تتكون بازدياد الإلكترونين. وتتكون الرابطة التساهمية $covalent\ bond$ من مساهمة كل ذرة بالإلكترون للرابطة التي تجمع بينهما. وعادة ما نشير لهذه الرابطة عند الكتابة بوضع خط يصل بين رمزي الذرتين.

وفي هذه الرابطة يقع الإلكترونين المكونان للرابطة التساهمية تحت تأثير نواقي الذرتين بقوى التجاذب التي تعملان على الإمساك بهما في الرابطة. وبصفة عامة تعتبر قوة التجاذب بين الأنوية الإلكترونية هي المسؤول الرئيس عن تكون الروابط التساهمية في جميع الجزيئات الأخرى.

وبالنسبة للذرات الأخرى عديدة الإلكترونات (عدا الهيدروجين) فإن الترابط التساهمي يتضمن فقط الإلكترونات الموجودة في غلاف التكافؤ. فإذا أخذنا ذرة الفلور التي لها التوزيع الإلكتروني $[\text{He}] 2s^2 2p^5$ على سبيل المثال نجد أن عملية الترابط فيها تتضمن فقط الإلكترونات في $2p$ و $2s$ أما إلكترونات الغلاف $1s$ فهي بسبب قربها الشديد من النواة لها طاقة منخفضة جدا مما يجعلها لاتشارك في الترابط وتبقى لتمثل القلب الداخلي المكتمل للذرة. وبرسم تمثل النقاط بطريقة لويس لذرة الفلور كما في الشكل 9. 1 نجد أن ذرة الفلور لاتحتوي إلا على إلكترون واحد منفرد بينما جميع الإلكترونات الستة الأخرى في غلاف التكافؤ تكون مزدوجة وعندما تتكون الرابطة بين ذرتي فلور فإن هذين الإلكترونين يزدوجان ليكونا الرابطة التساهمية التي تجمع هاتين الذرتين ببعضهما في جزيء الفلور. والتي يمكن تمثيلها كما في صفحة 366 في الكتاب.

لاحظي أن الترابط يحدث فقط بين إلكترونين من الإلكترونات التكافؤ المقدمين من الذرتين المكونتين للجزيء بينما باقي الأزواج الإلكترونية تظل كما هي دون تغيير وهذه هي ما يطلق عليها الأزواج الفريدة lone pairs. انظري الكتاب.

تسمى الأشكال التي وضعناها لتمثيل الترابط في جزيء الهيدروجين وجزيء الفلور بتراكيب لويس Lewis structures وهي الطريقة المستخدمة للتعبير عن الروابط التساهمية المتكونة بين الذرات المختلفة إما بخط يمثل إلكترون الرابطة أو بنقطتين تكتبان بين رمزي الذرات الواصلة بينهما، وتمثل الأزواج الفريد كزوج من النقاط توضع على الذرة التي تمتلكها ولكن بصورة مستقلة عن الذرة الأخرى.

يتضح معنى ما سبق من طريقة كتابة تركيب لويس لجزيء الماء الذي يتكون من زوجين رابطتين بين كل ذرة هيدروجين وذرة الأكسجين هذا بالإضافة إلى زوجين فردين تحملهما ذرة الأكسجين. انظري الكتاب.

لاحظي أنه في كل من جزيء الفلور F_2 والماء H_2O تحققت القاعدة الثمانية octet rule أي أصبحت كل ذرة في الجزيء محاطة بثمانية إلكترونات أي صار لها نفس تركيب الغاز النبيل. راجعي الشكل 9.1. وانظري الكتاب - الشكل ذو الدوائر الحمراء. حيث تنص القاعدة الثمانية على أن أي ذرة عدا الهيدروجين تدخل في ترابط تساهمي لتعمل على احاطة نفسها بثمانية إلكترونات لتحصل على تركيب إلكتروني مستقر يشبه تركيب الغاز النبيل. أما ذرة الهيدروجين فبسبب صغر حجمها لا يمكنها ذلك ومساهمتها في الروابط تؤدي إلى احاطتها بإلكترونين فقط لتحصل على تركيب الهيليوم والغاز النبيل الوحيد الذي لا يمتلك تركيباً ثمانية لغلغله الأخير.

ومع أهمية القاعدة الثمانية إلا أن انطباقها التام لا يكون إلا لعناصر الدورة الثانية من الجدول الدوري أما عناصر الدورة الثالثة فكثيرا ما تظهر بعض الشذوذ عن هذه القاعدة.

كثيرا ما تحقق الذرات القاعدة الثمانية عن طريق تكوين:

روابط أحادية وهي التي تتمثل بزواج من الإلكترونات يجمعان ذرتين ببعضهما.
روابط مزدوجة وهي التي تتمثل بزواجين من الإلكترونات يجمعان ذرتين ببعضهما كما في حالة جزيء الأكسجين.

روابط ثلاثية وهي التي تتمثل بثلاث أزواج من الإلكترونات تجمع ذرتين ببعضهما كما في حالة جزيء النيتروجين.

انظري الكتاب كيف تحقق هذه الجزيئات عبر الروابط المزدوجة والثلاثية القاعدة الثمانية. وكذلك أمثلة عن جزيء الإيثيلين وثاني أكسيد الكربون والأستلين.

تتميز الروابط المزدوجة بأنها قصيرة مقارنة بطول الرابطة الأحادية، ويعرف طول الرابطة بأنه المسافة بين النواتين المكونتين للرابطة التساهمية في الجزيء. يوضح

الجدول 2. 9 (ص368) القيم التجريبية لأطوال أنواع مختلفة من الروابط.

مقارنة بين خواص المركبات الأيونية وخواص المركبات التساهمية:

تُظهر الخواص الفيزيائية فروق واضحة بين خواص المركبات الأيونية والتساهمية هذه الفروق راجعة إلى اختلاف طبيعة لقوى المكونة لكل نوع من أنواع الترابط. ففي المركبات التساهمية هناك نوعان من قوى التجاذب الأولى هي التي تعمل داخل الجزيء وينتج عنها الامساك بالذرات المختلفة المكونة للجزيء ببعضها البعض، أما النوع الآخر فهو الذي يعمل بين الجزيئات ويمثل القوى البينية التي تربط الجزيئات ببعضها البعض. هذا النوع الأخير من القوى يعتبر ضعيفا مقارنة بالنوع الأول العامل بين الذرات داخل الجزيء لذلك نجد أن الجزيئات المحتوية على روابط تساهمية يمكن أن تكون:

غازات (أي قوى بين الجزيئات ضعيفة جدا)

أو سوائل (أي قوى ضعيفة ولكنها أقوى من حالة الغازات)

ويمكن أن تكون الجزيئات التساهمية مواد صلبة وفي هذه الحالة تختلف القوى بين الجزيئات في شدتها فهناك مركبات تساهمية شديدة الصلابة مثل الألماس وهناك مركبات تساهمية صلبة ولكنها سهلة التكسر مثل النفثالين.

وبالمقابل فإن التجاذب الكهروستاتيكي الذي يجمع الأيونات المختلفة المكونة للشبكة الأيونية في المركبات الأيونية هي قوى كبيرة ولهذا السبب فإن جميع المركبات الأيونية بلا استثناء مركبات صلبة وذات درجات انصهار عالية ومعظمها أيضا يذوب في الماء ليكون محاليل إلكتروليتيّة لها قدرة كبيرة على توصيل الكهرباء.

كما أن مصاهير المركبات الأيونية هي مواد موصلة جيدة للكهرباء ولكن المركبات الأيونية في حالتها الصلبة رديئة التوصيل للكهرباء.

أما المركبات التساهمية فمعظمها لا يذوب في الماء وقليل منها له القدرة على توصيل الكهرباء. انظري الجدول 9. 3 (ص 368) الذي يوضح مقارنة بين الخواص الفيزيائية لمركب كلوريد الصوديوم كنموذج لمركب أيوني ورابع كلوريد الكربون كنموذج لمركب تساهمي.

9. 5 السالبة الكهربائية:

عندما تتكون رابطة من ذرتين متشابهتين فإن إلكترون الرابطة سيكونان موجودان في منتصف المسافة بين الذرتين بحيث يتم تقاسمهما بشكل متساوي، بمعنى أن الإلكترونين سيقتضيان أوقات متساوية في الفضاء حول كل ذرة. أما في حالة المركب HF التساهمي فإن الذرتين لا تقتسمان إلكترون الرابطة بشكل متساو والإلكترونات تكون أقرب للفضاء المحيط بذرة الفلور والرابطة المتكونة بينهما تسمى رابطة تساهمية قطبية polar covalent bond. والشكل 9. 4 يوضح أن كثافة السحابة الإلكترونية عند ذرة الهيدروجين تكون أقل كثيرا من كثافة السحابة الإلكترونية حول ذرة الفلور هذا التوضيح يمثل عدم التجانس في توزيع السحابة الإلكترونية للروابط القطبية التي يمكن اعتبارها حالة وسطية بين الرابطة التساهمية العادية والرابطة الأيونية.

وتدل قيمة السالبة الكهربائية للذرات المختلفة على مدى قطبية الرابطة من عدمها، وتعرف السالبة الكهربائية بأنها قدرة الذرة على الإستحواذ على إلكترونات الرابطة. بحيث كلما زادت قيمة السالبة الكهربائية للذرة كلما دل ذلك على زيادة قدرتها على جذب إلكترونات الرابطة ناحيتها. وكما هو متوقع فإنها قيمة معتمدة على قيم جهود التأين والألفة الإلكترونية للذرة. فمثلا نجد أن ذرة الفلور تمتلك ألفة إلكترونية عالية جدا وذلك لحاجتها الشديدة للحصول على إلكترون تكمل به التركيب الثماني الخامل لغلافها الأخير وبالمثل فإنها لاتفقد أي من إلكتروناتها بسهولة فهي تمتلك قيمة جهد تأين عالي جدا ولذلك فإنها تعتبر الذرة الأعلى سالبة كهربية على الإطلاق تليها ذرة الأكسجين ثم تتساوى كل ذرات الكلور والنيروجين في المركز الثالث، حسب القيم الموضحة في الشكل 9 . 5. وبالمقابل نجد أن ذرة الصوديوم تفقد إلكترونها الحادي عشر بسهولة تامة لتحصل على تركيب النيون الخامل وكذلك فإن قدرتها على استضافة أي إلكترون في غلافها الأخير ذات قيمة منخفضة جدا لذلك فإن قيمة السالبة الكهربائية لها منخفضة جدا مثلها في ذلك مثل جميع الفلزات القلوية (المجموعة 1A) والفلزات القلوية الأرضية (المجموعة 2A).

ومن التعريف والمناقشة السابقة نجد أن السالبة الكهربائية هي عبارة عن خاصية نسبية لا تظهر للذرة إلا عند مقارنتها بالذرات الأخرى. وأنها تتعلق بشكل مباشر بالخاصية الفلزية فهي تزيد بتناقص الخاصية الفلزية للعناصر عبر الدورة في الجدول الدوري فمن المعروف أن الخاصية الفلزية تقل في الاتجاه من اليسار إلى اليمين وكذلك تزيد السالبة الكهربائية عند الاتجاه من اليسار إلى اليمين 0 لاحظي أن بداية الجدول الدوري هي من اليسار). وقد وجد انه كلما زاد الفرق بين عنصرين في قيمة سالبتهما الكهربائية بشكل كبير كلما كانت الفرصة أكبر لتكون رابطة أيونية بينهما. فمن المعروف أن الهالوجينات التي لها أعلى قيم سالبة كهربية تكون مركبات أيونية مع الفلزات القلوية والفلزات القلوية الأرضية اللواتي لهم أقل قيم سالبة كهربية.

وعندما لا يكون الفرق بين العنصرين في قيم السالبة الكهربائية كبيرا ولكنه فرق موجود فإن الرابطة المتكونة تكون قطبية وتنحاز إلكترونات الرابطة فيها ناحية الذرة التي لها قيمة أعلى للسالبة الكهربائية. يوضح المثال المحلول 2. 9 كيف تساعد قيم السالبة الكهربائية لمختلف الذرات في تحديد ما إذا كان المركب المتكون بينهم أيونيا أم تساهميا.

السالبة الكهربائية وأعداد الأكسدة:

يعرف عدد التأكسد بأنه عدد الشحنات التي تحملها أي ذرة في حالة ما حصل انتقال كامل للإلكترونات للذرة ذات السالبة الكهربائية الأعلى في الجزيء. خذي مركب الأمونيا NH_3 على سبيل المثال تعطي كل ذرة هيدروجين لذرة النيتروجين إلكترونًا لتساهم في تكوين الرابطة وبذلك تصبح الشحنة الموجودة على ذرة النيتروجين 3- ولكل ذرة هيدروجين شحنة مقدارها 1+ ويصبح عدد تأكسد النيتروجين 3- وعدد تأكسد الهيدروجين 1+.

وفي مركب فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 وتركيب لويس الموضح له في الكتاب صفحة 372 نجد أن الرابطة بين ذرتي الأكسجين المتماثلتين لاتساهمان في تحديد عدد تأكسد الأكسجين الذي يتحدد عدد تأكسده من مساهمة كل ذرة هيدروجين التي تعطي لكل ذرة أكسجين إلكترونًا وبذلك يصبح عدد تأكسد الهيدروجين 1+ وعدد تأكسد الأكسجين 1- أي خلاف ما هو مألوف للأكسجين عموماً وهي تعتبر حالة خاصة.

9 . 6 كتابة تراكيب لويس:

بالرغم من أن طريقة لويس للتمثيل النقطي والقاعد الثمانية لاتكفيان لوضع تصور حقيقي لكيفية حدوث الرابطة التساهمية إلا أنهما يقدمان مساعدة فعالة لتوضيح مخطط الترابط في كثير من المركبات، وكذلك لتوضيح خواص وتفاعلات الجزيئات. وهناك عدد من القواعد المتبعة لكتابة تراكيب لويس من المهم التدرب عليها جيداً.

اكتب هيكل المركب باستخدام رموز العناصر التي يتكون منها بحيث تكون العناصر المترابطة بجانب بعضها. هذه الخطوة بسيطة للجزيئات البسيطة مثل الجزيئات ثنائية الذرة ولكنها للجزيئات الأعلى تتطلب معرفة أو تخمين الذرة المركزية فمثلا في حالة ثاني أكسيد الكربون من الواضح أن الذرة المركزية هي الكربون. وفي حالة الأمونيا NH_3 الذرة المركزية هي بدون شك النيتروجين. وبصفة عامة يقال أن الذرة الأقل سالبية كهربية غالبا ما تحتل الموضع المركزي كما في حالة SO_3 . وغالبا ما يحتل كل من الهيدروجين والفلور الموضع الطرفية في الجزيئات.

احسب العدد الكلي للإلكترونات التكافؤ المتوفرة لجميع الذرات المكونة للجزيء بالرجوع إلى الشكل 1.9 إن لزم الأمر. وإذا كان لدينا أيون فعليا أن نضيف عدد الشحنات إلى العدد الكلي من الإلكترونات في حالة الكربونات CO_3^{2-} لدينا 4 إلكترونات من الكربون وستة إلكترونات لكل ذرة أكسجين أي 18 إلكترون وعليها تضاف إلكتروني الشحنة السالبة. أما في حالة الكاتيونات فالعكس حيث تطرح قيمة الشحنة الموجبة من العدد الكلي كما في حالة أيون الأمونيوم NH_4^+ الذي يحتوي على 5 إلكترونات من النيتروجين أربعة من الهيدروجين ليصبح المجموع تسعة تطرح منها الشحنة الموجبة ويكون العدد الكلي 8 إلكترونات.

اكتبي رابطة أحادية على الأقل بين الذرة المركزية والذرات المحيطة بها ثم اكملّي عدد ثمانية إلكترونات للذرات المحيطة مع الأخذ في الاعتبار أن الهيدروجين يشذ في أن أقصى استيعاب له هو إلكترونين فقط. وبذلك تصبح الإلكترونات التي لا تدخل في الترابط على هيئة أزواج فريدة على الذرات. وذلك حتى يكتمل العدد الكلي للإلكترونات حسب ما حسبته في الخطوة 2.

وإذا ظلت الذرة المركزية تحمل عددا من الإلكترونات أقل من ثمانية فعليك أن تكملّي العدد بإضافة روابط ثنائية وثلاثية بالتشارك مع الأزواج الفريدة على الذرات المحيطة. الأمثلة المحلولة 9 . 3 و 9 . 4 في صفحة 373 توضح هذه القواعد. وكذلك المثال 9 . 5 في صفحة 374.

9 . 9 الشذوذ عن القاعدة الثمانية:

لا تنطبق القاعدة الثمانية بشكل تام سوى على عدد محدود من الذرات، والحقيقة أن عنصري البريليوم والبورون أيضا من الدورة الثانية لا يستطيعان أساسا تحقيق هذه القاعدة. والكثير من العناصر في الدورة الثالثة تحقق القاعدة ولكن هناك الكثير من الأمثلة لشذوذ عنها وفيما يأتي تفصيل لهذا الأمر.

النواقص عن الثمانيات

كما في حالة هيدريد البريليوم BeH_2 حيث لا يستطيع البريليوم أصلا الوصول إلى التركيب الثماني لعدم دخول الفلك $2p$ في التوزيع الإلكتروني له. ومثله في هذا مثل مركب ثالث فلوريد البورون BF_3 .

الجزئيات ذات اعداد الإلكترونات الفردية:

وذلك مثل جزيء أكسيد النيتريك NO الذي يحتوي على 11 إلكترونات مما يجعل تحقيق القاعدة الثمانية مستحيلا بالنسبة لذرة النيتروجين ومثله جزيء ثاني أكسيد النيتروجين NO_2 كما في الرسم صفحة 381.

الزيادة عن الثمانيات:

وهذه تحدث لبعض عناصر الدورة الثالثة خاصة عنصري الكبريت $16S$ والفسفور $15P$ في بعض مركباتهم مثل مركب سادس فلوريد الكبريت SF_6 ولكن يتبع الكبريت القاعدة الثمانية في مركب ثاني كلوريد الكبريت SCl_2 (الأمثلة موضحة في الكتاب صفحة 381). الأمثلة المحلولة $9 \cdot 9$ و $9 \cdot 10$ و $9 \cdot 11$ توضح أمثلة على مركبات تشذ عن القاعدة الثمانية.

الفصل السابع

الروابط الأيونية

تحتوي الذرة في مركزها على بروتونات، نيوترونات وتدور حولها الإلكترونات. سرعة الإلكترونات التي تدور حول النواة حوالي- 1080000 كم/ساعة. نصف قطر النواة تقريباً 10-10 متر، لذلك يصعب تحديد مكان الإلكترون.

الجسم	كرة تنس	بكتيريا	فيروس	جزيء	ذرة
القطر بالأمطار	10-1	10-6	10-8	10-9	10-10

قانون كولون- يصف العلاقة الطردية بين شحنة الجسيمات وبين محصلة القوة بينهما. توجد علاقة عكسية بين مربع البعد بين الجسيمات المشحونة وبين محصلة القوة بينهما.

توجد قوى تنافر بين البروتونات الموجودة في النواة، وقوى تجاذب بين البروتونات وبين الإلكترونات حول النواة. تتعلق قوى التجاذب هذه بالبعد بين هذه الجسيمات. الرابط الكيماوي هو محصلة قوى التجاذب وقوى التنافر بين الذرات.

أنواع الأربطة الكيميائية داخل الجزيئات :

الرباط الأيوني- يتكون هذا الرباط من خسارة في الإلكترونات و ربح فيها. حيث تخسر الذرة (الفلز عادة) إلكترونًا واحدًا أو أكثر، وتسمى أيونًا موجبًا فيه عدد البروتونات أكثر من عدد الإلكترونات، تربح الذرة الثانية نفس العدد من الإلكترونات وتسمى أيونًا سالبًا يكون فيه عدد الإلكترونات أكثر من عدد البروتونات.

إلكترونات التكافؤ- هي الإلكترونات الموجودة في مستوى الطاقة الأعلى للذرة وتشارك في الرباط الكيميائي.

توجد قوة تجاذب بين الأيون الموجد وبين الأيون السالب وتسمى هذه القوة بالرباط الأيوني (الإلكتروفلنتي).

العوامل التي تؤثر على قوة الرباط الأيوني:

كمية الشحنة- كلما زادت كمية الشحنة كلما نقصت طاقة الرباط الأيوني ويصبح المركب الأيوني أكثر استقراراً .

كبر نصف قطر الذرة- كلما كبر نصف القطر الذري لأحد الأيونين أو كليهما زادت طاقة الرباط الأيوني ويصبح المركب أقل استقراراً.

كلما كبر الحجم الذري للأيونات قل التجاذب بينهما وبذلك يقل استقرار الرباط مثال قوة الرباط داخل كل من المركبين كلوريد الصوديوم وكلوريد البوتاسيوم.

بينما كلما زادت كثافة الشحنة زاد التجاذب بين الايونات وكان الرباط اكثر استقرار
مثال : قارن بين كلوريد الصوديوم وكلوريد المغيزيوم.
صفات المركبات الأيونية:

للمركبات الأيونية أشكال بلورية. في هذه الأشكال ترتيب بلوري منظم للأيونات بحيث
أن كل أيون ذو شحنة معينة يكون منجذباً إلى مجموعة من الأيونات ذو الشحنة
المخالفة ، بمعنى أن الأيون الواحد يكون مرتبطاً بعدة روابط أيونية في نفس الوقت.
لذلك المركبات الأيونية عادةً في الحالة الصلبة (كثافة عالية) ولها درجات انصهار
وغليان عاليتين .

هذه المركبات غير موصلة للكهرباء في الحالة الصلبة بسبب الرباط القوي بين الأيونات
الذي يجعلها غير قادرة على الحركة. تصبح هذه المركبات موصلة للكهرباء عند صهرها
أو إذابتها في الماء (الأيونات حرة الحركة في بعد إنصهارها وفي المحلول المائي).
الرباط الكوفلنتي- توجد في الطبيعة (وفي المختبر) مركبات كثيرة غير مبينة من أيونات
بل من جزيئات مثل: CH_4 , $C_6H_{12}O_6$, كذلك بعض العناصر مبنية من جزيئات
تتكون من ذرتين أو أكثر مثل: H_2 , O_2 , N_2

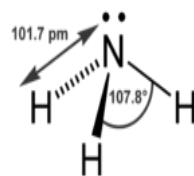
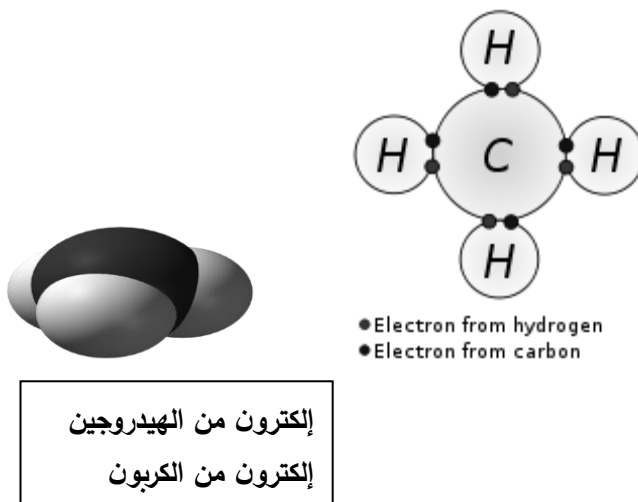
الرباط في العناصر الجزيئية-عند إقتراب ذرتي هيدروجين من بعضهما البعض الى مسافة "كافية" فإن إلكترون كل ذرة منهما يتعرض الى جذب نواة الذرة الثانية، ولكن لا تنتقل الإلكترونات من ذرة لأخرى بسبب تماثل النواتين في قوة جذب الإلكترونات. نتيجة لذلك ينجذب زوج الإلكترونات في آن واحد للنواتين، فتزيد إمكانية تواجده في الفراغ بين النواتين وسيكون هناك ضباب إلكتروني كثيف. التجاذب الكهربائي المتكوّن بين النواتين الموجبتين من ناحية ومن الضباب الإلكتروني الكثيف الموجود بينهما من ناحية أخرى سيؤدي لارتباط ذرتي الهيدروجين في جزيء ثنائي الذرات H_2 .
إن كل ذرة من ذرات الهيدروجين تساهم بالإلكترون التكافؤ الموجود فيها لزوج الإلكترونات المشترك الذي يربط الذرتين ببعضهما مكوناً جزيئاً واحداً. يسمى هذا الرباط بالرباط الكوفلنتي (التشاطري).

الرباط الكوفلنتي هو رباط يتم بين ذرتين بواسطة زوج أو عدة أزواج من الإلكترونات المشتركة.

لا يمكن في الرباط الكوفلنتي تحديد مصدر الإلكترون الموجود في الضباب الإلكتروني المشترك. زوج الإلكترونات المشترك ينتمي للذرتين في الجزيء. الصيغة التي تمثل إلكترونات جزيء الهيدروجين H_2 :

H-H. ترتبط ذرات الهيدروجين بذرات لا فلزية أخرى برابط كوفلتي لإنتاج جزيئات

مختلفة، مثل: CH₄




الأمونيا

السالبية الكهربائية-تعبّر عن مقدرة العنصر على جذب الإلكترونات. كلما كبر العدد يشير ذلك الى مقدرة أكبر للعنصر على جذب الإلكترونات. أعلى قيم للسالبية الكهربائية في اللافلزات.

فمثلاً في الهلوجينات:

العنصر	فلور	كلور	بروم	يود
السالبية الكهربائية بوحدة باولنج	4	3	2.8	2.5

عند تواجد إلكترونات الرابطة الكوفلنتي بكثافة كبيرة حول نواة ذرة فتكون المنطقة المجاورة لنواة الذرة لها شحنة سالبة نسبياً (العنصر الذي له سالبية أعلى)، وحول نواة الذرة الثانية المرتبطة ذات السالبية الكهربائية الأقل شحنة موجبة نسبياً. يسمى الرابطة رابطة كوفلنتي قطبي، مثال الرابطة في المركب كلوريد الهيدروجين $\text{H}-\text{Cl}$  $\text{H}-\text{Cl}$ للكلور شحنة سالبة نسبية لأن ساليته الكهربائية أعلى من السالبية الكهربائية للهيدروجين.

الطاقة في التفاعلات الكيميائية:

ترافق عادةً التفاعل الكيميائي تغيرات في الطاقة. يحدث قسم من التفاعلات الكيميائية من خلال استيعاب طاقة من البيئة، وقسم منها من خلال إطلاق طاقة إلى البيئة. التفاعلات التي تُطلق طاقة (الإكسوترمية - المشعة للحرارة) - هي تفاعلات تنطلق فيها طاقة، كتفاعل الاحتراق؛ التفاعلات التي تستوعب طاقة (الإندوثرمية - الماصة للحرارة) -

هي تفاعلات تُستوعب فيها طاقة، كعملية التركيب الضوئي. بشكل عام، التفاعل الكيميائي منوط بتكوين أربطة كيميائية وبتفكيك أربطة كيميائية بحيث يحدث خلال التفاعل استيعاب للطاقة وكذلك إطلاق للطاقة. إذا انطلقت في العملية الكلية كمية أكبر من الطاقة التي استوعبت- يكون التفاعل إكسوترمياً، وإذا استوعبت في العملية الكلية كمية أكبر من الطاقة التي انطلقت- يكون التفاعل إندوثيرمياً. التغيرات في درجة حرارة البيئة يمكنها أن تدلّ على نوع التفاعل. عندما ترتفع درجة حرارة البيئة، يمكن الاستنتاج أنّ التفاعل كان إكسوترمياً، وعندما تنخفض درجة حرارة البيئة، يمكن الاستنتاج أنّ التفاعل كان إندوثيرمياً.

مثال 1 - إذابة هيدروكسيد الصوديوم (أو أي مسحوق غسيل في الماء) هو تفاعل مشع للحرارة.

مثال 2- تفاعل ملح الليمون مع كربونات الكالسيوم هو تفاعل ماص للحرارة.

الفصل الثامن

الكيمياء الكهربائية

دراسة العلاقة بين الطاقة الكيميائية والطاقة الكهربائية وكيفية تحويل أحدهما إلى الآخر .

تعتبر جميع التفاعلات الكيميائية كهربائية على المستوى الذري بحيث يمكن القول بأن كل الكيمياء هي عبارة عن كيمياء كهربائية. وفي هذا الجزء تعني الكيمياء الكهربائية بدراسة محاليل الالكتروليتات، والظواهر التي تحدث عند غمس إلكترودات (أقطاب) في هذه المحاليل.

وينشأ عن حركة شحنة كهربائية في موصل أو محلول - مهما كان نوعها- تيار كهربائي، وتختلف طبيعة الجسم المشحون طبقا لما إذا كان الموصل الكهربائي معدني (metallic)، أيوني، أو غازي . ففي الفلزات تكون حركة التيار الكهربائي عبارة عن الإلكترونات ، وفي المحاليل أو مصهور الأملاح تكون عبارة عن هجرة الأيونات الموجبة أو السالبة - بينما في الغازات ، تتحرك كل من الأيونات والإلكترونات .

وترتبط دراسة الكيمياء الكهربائية بالتوصيل الأيوني في المحاليل، ومصهور الأملاح. التآكل:

التآكل هو التلف الذي يصيب الفلزات تدريجيا كالتفتت أو التحول إلى أكاسيد (مثل صدأ الحديد) أو مركبات أخرى هشة نتيجة لتعرضها لعوامل طبيعية أو لمواد كيميائية مختلفة.

ويمكن تقسيم التآكل من حيث طبيعته إلى قسمين هما التآكل الكيميائي و التآكل الكهروكيميائي.

ودراسة ظاهرة التآكل له أهميه كبرى من النواحي الثلاث التالية :

أ- فمن الناحية الاقتصادية تتمثل في تقليل الفاقد من المواد المعدنية المعرضة للتآكل مثل أنابيب البترول والمياه، والخزانات المعدنية، والأجزاء المعدنية المكونة للآلات، السفن والكباري، والمباني البحرية وغيرها

ب- تحقيق الأمان للإمكانات والبنىات التي إذا تعرضت للتآكل قد تنهار محدثة عواقب وخيمة وكوارث، مثال ذلك أواني الضغط العالي ، الغلايات Boilers ، الحاويات المعدنية للمواد المشعة، ريش التوربينات ، توصيلات الكباري المعدنية ، مكونات الطائرات وغيرها .

ج- حماية مخزون العالم من المعادن التي قد تفقد عن طريق التآكل ، وبالتالي المحافظة على المخزون من الطاقة و الماء المستخدمين في إعادة تصنيع و تشكيل ما فقد من معادن .

العوامل التي تؤثر على تآكل المعادن :

1- نوع المعدن .

2- درجة نقاوة الفلز .

3- طبيعة الطبقة المتكونة .

4- طبيعة الوسط .

5- المواد الذائبة .

طرق الوقاية من التآكل :

1- اختبار الفلز المناسب للوسط .

2- إزالة الإجهادات .

3- الطلاء .

أنواع التآكل :

1- التآكل المنظم (أو العام) Uniform (General) Corrosion

2- التآكل الثاقب Pitting Corrosion

3- التآكل بإزالة الخارصين أو التآكل الجزئي

Dezincification and Parting

4- تآكل حدود الحبيبات المعدنية Integranular Corrosion

5- التشقق Cracking

تعريف المثبطات وأهميتها

Definition and importance of inhibitors

المثبطات inhibitors عبارة عن مواد كيميائية عند إضافتها بكميات بسيطة للوسط الأكال المتصل مع المعدن أو السبيكة تقلل من معدل التآكل corrosion rate بواسطة إعاقه كل من العملية المصعدية anodic process أو العملية المهبطية cathodic process.

تقسم المثبطات لأقسام وفقاً لما يلي :

1- طبيعية عملها action:

مثبطات مصعدية anodic inhibitors

مثبطات مهبطية cathodic inhibitors

2- ميكانيكية عملها mechanism of action :

مسممات تصاعد الهيدروجين hydrogen evolution poisons ، كاسحة للتآكل

scavengers ، مثبطات بخارية vapour phase ومثبطات مدمصة adsorption

inhibitors وتُمثل المثبطات المدمصة الجزء الأكبر من أنواع المواد المثبطة للتآكل.

تعتبر المحاليل المائية للأحماض من أكثر الأوساط الأكالة و معدل تدمير أو تآكل المعادن

في هذه الأوساط عالي جدا خاصة عندما تكون نواتج التآكل ذائبة .

واختيار المثبطات يعتمد على نوع الحمض ، تركيزه ، درجة الحرارة وسرعة الجريان

وذوبان المواد العضوية أو غير العضوية أو كلاهما الموجودة بكميات مناسبة و كذلك

على نوع المعدن .

بوجه عام فإن استخدام المثبطات يوفر وسيلة رخيصة و سهلة التطبيق و ذات فعالية في الحد من التآكل .

المثبطات الآمنة save inhibitors :

تستخدم المثبطات من سنوات عديدة لحماية المعادن التي يجب أن تحتفظ بخواصها الكيميائية والفيزيائية لفترة زمنية طويلة. وتستخدم كثير من المركبات العضوية والمركبات غير العضوية للحد من التآكل، لكن نظراً لكون معظم هذه المركبات مصنعة كيميائياً ولذلك غالية وتعتبر خطرة على حياة الكائنات والبيئة وعموماً تستخدم المركبات العضوية المحتوية على ذرة كبريت، فوسفور أو نيتروجين كمثبطات للتآكل ذات كفاءة . ومع ذلك فإن استخدام هذه محدود لأنها تزيد من خطر التلوث .

ومن المهم جداً أن تكون المركبات المختارة المستخدمة كمثبطات للتآكل من المركبات الرخيصة والآمنة . وقد استبدلت الكرومات حديثاً بمثبطات بيئية مثل أملاح الزنك ، فوسفات الكالسيوم ، أو المركبات ذات المنشأ الطبيعي مثل : العسل – قشر الليمون – البرتقال – الحنا – الصبار – بول الإبل

طرق قياس معدل التآكل :

1- طرق كيميائية :

1- طريقة الفقد في الوزن (WLM) Weight loss method

وهي الطريقة التقليدية والأكثر كفاءة لتعيين معدل التآكل للمعادن ويتبع فيها الآتي :

تنظف العينة وتُجلى polished باستخدام أوراق صنفرة emery paper

تتدرج من الخشن إلى الناعم.

تغسل العينة جيداً بالماء ثم يزال ما عليها من دهون باستخدام مذيب مناسب مثل الأسيتون ثم تجفف.

توزن العينة بدقة ويحدد مساحة سطحها .

تغمر العينة كلها في المحلول المسبب للتآكل بحيث يغطي المحلول كامل سطح العينة، وتترك لمدة معينة.

تزال العينة من المحلول وتنظف لإزالة نواتج التآكل من على السطح ثم تجفف ويعاد وزنها بدقة.

يحسب معدل التآكل من قسمة الفوارق في الوزنين قبل وبعد التآكل على مساحة سطح العينة A مدة غمرها في المحلول

$$\text{Rate} = (W_1 - W_2) / A \times t \text{ gm.cm}^{-2}\text{mint}^{-1}$$

قياس حجم الهيدروجين المتصاعد:

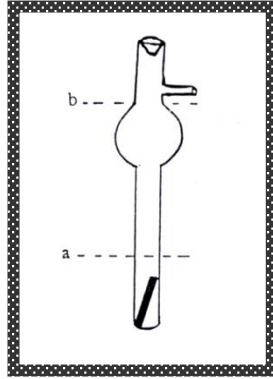
Hydrogen evolution measurements (HEM)

يوضح الشكل (1) الخلية المستخدمة في الدراسة الكيميائية والتي لها نفس الشكل الذي وضعه ميليوس Mylius يصل الحجم الكلي للخلية "a" إلى 50 مل، حيث يجمع الغاز المتصاعد من الذراع الجانبي "A" بواسطة خرطوم بولي إيثيلين مرن يوصل بسحاحة لجمع الغاز المتصاعد شكل (2).

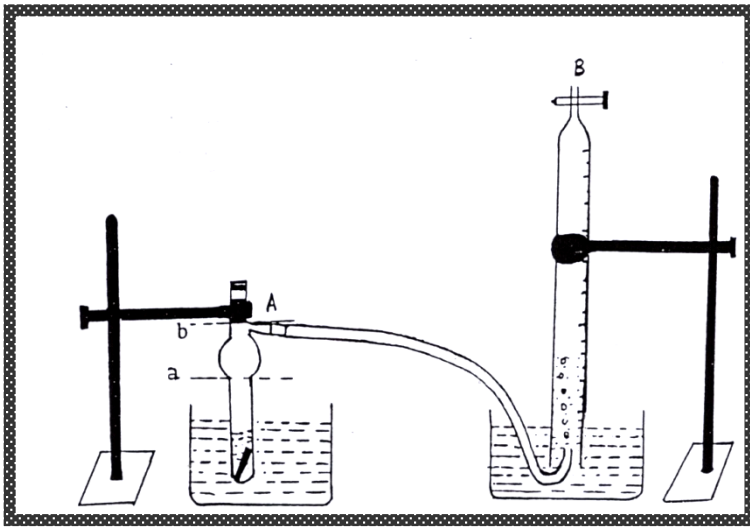
تثبت خلية التفاعل عند العنق (b) على حامل، وتستخدم في الدراسة الكيميائية أقطاب ذات شكل اسطواناني حيث يوزن القطب النظيف والمعالج سطحه كما وصف سابقاً ويتم تعيين مساحة العينة قبل الدراسة، ثم تغمر العينة في المحلول تحت الدراسة، حيث يتم مباشرة رصد حجم الهيدروجين المتصاعد كدالة للزمن ومنها يتم حساب حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة (مل. سم -2 دقيقة -1).

2- طرق كهروكيميائية:

تستخدم طريقتان وهي قياسات استقطاب الجهد الحركي والقياسات الطيفية للمعاوقة الكهروكيميائية.



شكل (1) : خلية ميلبوس المستخدمة في الدراسة الكيميائية



شكل (2) : النظام المستخدم في الدراسة الكيميائية

التجربة الأولى:

دراسة تثبيط تآكل الحديد في الوسط الحمضي باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد والفقد في الوزن:
خطوات العمل:

يحضر 100 مل من حمض الكبريتيك (H_2SO_4) 2 مولار بطريقة التخفيف.
تغسل خلية ميلبوس جيداً بالماء المقطر ثم بقليل من الحمض المحضر ثم يوضع بها حمض الكبريتيك المحضر بدقة ثم تغطى.
توضع الخلية في حمام مائي درجة حرارته $27^\circ C$ (درجة حرارة الغرفة)، ثم توصل الخلية بسحاحة مدرجة (50مل) بواسطة الذراع A عن طريق خرطوم البولي ايثيلين.
يترك المحلول داخل الحمام المائي لمدة 10 دقائق حتى يأخذ المحلول درجة الحرارة المطلوبة.

تصفر العينة باستخدام ورق الصنفرة الأكثر خشونة ثم الأقل خشونة بالتدرج وفي اتجاه واحد حتى يصبح سطح العينة ناعماً متجانساً، ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف بتيار من الهواء البارد.
توزن العينة وليكن وزنها الابتدائي (W_1) ثم تقاس أبعادها باستخدام الورنية ثم تعين مساحة العينة المستخدمة باستخدام العلاقة:

$$r L + 2\pi r^2 A = 2\pi$$

حيث: r نصف قطر العينة.

L طول العينة و π النسبة التقريبية 3.14.

توضع العينة في الخلية بهدوء وتغطى الخلية سريعاً مع تشغيل ساعة الإيقاف لحساب الزمن t.

يعين حجم الهيدروجين المتصاعد بعد كل 5 دقائق وتوضع النتائج في جدول كالآتي:

حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة (V/A)	حجم الهيدروجين المتصاعد (V)	الزمن t
--	-----------------------------	---------

بعد مرور 70 دقيقة يسكب المحلول وتزال العينة من المحلول بهدوء ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف، ويعين الزمن النهائي (t_{∞}) وهو الزمن الذي يتم عنده فصل العينة من المحلول، ثم توزن العينة بعد التأكد من جفافها وليكن الوزن بعد إجراء التجربة (W_2).

يحسب معدل تآكل العينة باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد برسم العلاقة بين حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة كمحور صادي مع الزمن كمحور سيني، ومن ميل الخط المستقيم نحصل على معدل التآكل R بوحدات ml. -1 . cm-2.mint

يحسب معدل التآكل باستخدام طريقة الفقد في الوزن بوحدات gm. cm-2 .mint-1 باستخدام العلاقة:

$$R' = W1 - W2 / A \times t_{\infty}$$

التجربة الثانية:

دراسة تثبيط تآكل الحديد في الوسط الحمضي باستخدام مركب ثيوسمي كاربازايد بطريقتي قياس حجم الهيدروجين المتصاعد والفقد في الوزن.
خطوات العمل:

يحضر 100 مل من حمض الكبريتيك 2 مولار بطريقة التخفيف والمحتوى على-10×2
3 مولار من مركب ثيوسمي كاربازايد وتستخدم الطريقة التالية في التحضير:

بعد التخفيف $M \times V = M' \times V'$ قبل التخفيف للحمض

$$4 \times V = 2 \times 100$$

$$V = 2 \times 100 / 4 = 50 \text{ ml}$$

بعد التخفيف $M \times V = M' \times V'$ قبل التخفيف للمثبط

$$0.1 \times V = 2 \times 10^{-3} \times 100$$

$$V = 2 \times 10^{-3} \times 100 / 0.1 = 2 \text{ ml}$$

حيث يضاف 50 مل من حمض الكبريتيك ذو تركيز 4 مولار إلى قليل من الماء المقطر في دورق قياسي سعته 100 مل ثم تضاف إليه 2 مل من المثبط ذو تركيز 0.1 مولار ثم يكمل للعلامة.

تغسل خلية ميلْيوس جيداً ثم يوضع بها محلول الحمض المحضر مع المثبط بدقة ثم تغطى.

توضع الخلية في حمام مائي درجة حرارته 27 °م (درجة حرارة الغرفة)، ثم توصل الخلية بسحاحة مدرجة (50مل) بواسطة الذراع A عن طريق خرطوم البولي ايثيلين. يترك المحلول داخل الحمام المائي لمدة 10 دقائق حتى يأخذ المحلول درجة الحرارة المطلوبة.

تصنفر العينة باستخدام ورق الصنفرة الأكثر خشونة ثم الأقل خشونة بالتدرج وفي اتجاه واحد حتى يصبح سطح العينة ناعماً متجانساً، ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف بتيار من الهواء البارد.

توزن العينة وليكن وزنها الابتدائي (W1) ثم تقاس أبعادها باستخدام الورنية ثم تعين مساحة العينة المستخدمة باستخدام العلاقة:

$$r L + 2\pi r^2 A = 2\pi$$

حيث: r نصف قطر العينة.

L طول العينة و π النسبة التقريبية 3.14.

توضع العينة في الخلية بهدوء وتغطي الخلية سريعاً مع تشغيل ساعة الإيقاف لحساب الزمن t.

يعين حجم الهيدروجين المتصاعد بعد كل 5 دقائق وتوضع النتائج في جدول كالآتي:

الزمن t	حجم الهيدروجين المتصاعد (V)	حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة (V/A)
------------	--------------------------------	--

بعد مرور 70 دقيقة يسكب المحلول وتزال العينة من المحلول بهدوء ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف، ويعين الزمن النهائي (t_{∞}) وهو الزمن الذي يتم عنده فصل العينة من المحلول، ثم توزن العينة بعد التأكد من جفافها وليكن الوزن بعد إجراء التجربة (W2) .

يحسب معدل تآكل العينة باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد برسم العلاقة بين حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة كمحور صادي مع الزمن كمحور سيني، ومن ميل الخط المستقيم نحصل على معدل التآكل R° بوحدة ml. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{mint}^{-1}$.

يحسب معدل التآكل باستخدام طريقة الفقد في الوزن بوحدة $\text{gm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mint}^{-1}$ باستخدام العلاقة:

$$R^\circ = (W_1 - W_2) / A \times t^\infty$$

تحسب نسبة التثبيط كما يلي:

$$\text{Inh.(\%)} = (R - R^\circ) / R \times 100 \quad \text{Inhibition \%}$$

في حالة استخدام طريقة الفقد في الوزن:

$$\text{Inh.(\%)} = (R' - R'^\circ) / R' \times 100 \quad \text{Inhibition \%}$$

ملحوظة :

في حالة الدقة في العمل فإن قيم نسبة التثبيط باستخدام الطريقتين لا بد أن تكون متساوية أو على الأقل متقاربة جداً.

التجربة الثالثة

دراسة تآكل الألومنيوم في الوسط القاعدي باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد والفقد في الوزن.

خطوات العمل:

يحضر 100 مل من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) 2 مولار بطريقة التخفيف. تغسل خلية ميلبوس جيداً ثم يوضع بها محلول الهيدروكسيد المحضر بدقة ثم تغطى. توضع الخلية في حمام مائي درجة حرارته 27 °م (درجة حرارة الغرفة)، ثم توصل الخلية بسحاحة مدرجة (50مل) بواسطة الذراع A عن طريق خرطوم البولي ايثيلين. يترك المحلول داخل الحمام المائي لمدة 10 دقائق حتى يأخذ المحلول درجة الحرارة المطلوبة.

تصنفر العينة باستخدام ورق الصنفرة الأكثر خشونة ثم الأقل خشونة بالتدرج وفي اتجاه واحد حتى يصبح سطح العينة ناعماً متجانساً، ثم تغسل بالماء المقطر ثم بالأسيتون وتجفف بتيار من الهواء البارد.

توزن العينة وليكن وزنها الابتدائي (W1) ثم تقاس أبعادها باستخدام الورنية ثم تعين مساحة العينة المستخدمة باستخدام العلاقة:

$$r L + 2\pi r^2 A = 2\pi$$

حيث: r نصف قطر العينة.

L طول العينة و π النسبة التقريبية 3.14.

توضع العينة في الخلية بهدوء وتغطى الخلية سريعاً مع تشغيل ساعة الإيقاف لحساب الزمن t.

يعين حجم الهيدروجين المتصاعد بعد كل 5 دقائق وتوضع النتائج في جدول كالآتي:

الزمن t	حجم الهيدروجين المتصاعد (V)	حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة (V/A)
------------	--------------------------------------	---

بعد مرور 70 دقيقة يسكب المحلول وتزال العينة من المحلول بهدوء ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف، ويعين الزمن النهائي (t_{∞}) وهو الزمن الذي يتم عنده فصل العينة من المحلول، ثم توزن العينة بعد التأكد من جفافها وليكن الوزن بعد إجراء التجربة (W_2).

يحسب معدل تآكل العينة باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد برسم العلاقة بين حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة كمحور صادي مع الزمن كمحور سيني، ومن ميل الخط المستقيم نحصل على معدل التآكل R بوحدات ml. cm-2.mint-1 .

يحسب معدل التآكل باستخدام طريقة الفقد في الوزن بوحدات gm. cm-2. mint-1 باستخدام العلاقة:

$$R^o = W1 - W2 / A \times t^{\infty}$$

التجربة الرابعة:

دراسة تثبيط تآكل الألومنيوم في الوسط القاعدي باستخدام مركب ثيوسمي كاربازايد بطريقتي قياس حجم الهيدروجين المتصاعد والفقد في الوزن. خطوات العمل:

يحضر 100 مل من هيدروكسيد الصوديوم 2 مولار بطريقة التخفيف والمحتوي على 2×10^{-3} مولار من مركب ثيوسمي كاربازايد وتستخدم الطريقة التالية في التحضير:

$$\text{بعد التخفيف } M \times V = M' \times V' \text{ قبل التخفيف للقاعدة}$$

$$4 \times V = 2 \times 100$$

$$V = 2 \times 100 / 4 = 50 \text{ ml}$$

بعد التخفيف $M \times V = M' \times V'$ قبل التخفيف للمثبط

$$0.1 \times V = 2 \times 10^{-3} \times 100$$

$$V = 2 \times 10^{-3} \times 100 / 0.1 = 2 \text{ ml}$$

حيث يضاف 50 مل من هيدروكسيد الصوديوم ذو تركيز 4 مولار إلى قليل من الماء المقطر في دورق قياسي سعته 100 مل ثم تضاف إليه 2 مل من المثبط ذو تركيز 0.1 مولار ثم يكمل للعلامة.

تغسل خلية ميلبوس جيداً ثم يوضع بها محلول القاعدة مع المثبط المحضر بدقة ثم تغطى.

توضع الخلية في حمام مائي درجة حرارته 27 °م (درجة حرارة الغرفة)، ثم توصل الخلية بسحاحة مدرجة (50مل) بواسطة الذراع A عن طريق خرطوم البولي ايثيلين. يترك المحلول داخل الحمام المائي لمدة 10 دقائق حتى يأخذ المحلول درجة الحرارة المطلوبة.

تصنفر العينة باستخدام ورق الصنفرة الأكثر خشونة ثم الأقل خشونة بالتدرج وفي اتجاه واحد حتى يصبح سطح العينة ناعماً متجانساً، ثم تغسل بالماء المقطر ثم بالأسيتون وتجفف بتيار من الهواء البارد.

توزن العينة وليكن وزنها الابتدائي (W1) ثم تقاس أبعادها باستخدام الوردية ثم تعين مساحة العينة المستخدمة باستخدام العلاقة:

$$r L + 2\pi r^2 A = 2\pi$$

حيث: r نصف قطر العينة.

L طول العينة و π النسبة التقريبية 3.14.

توضع العينة في الخلية بهدوء وتغطي الخلية سريعاً مع تشغيل ساعة الإيقاف لحساب الزمن t.

يعين حجم الهيدروجين المتصاعد بعد كل 5 دقائق وتوضع النتائج في جدول كالآتي:

الزمن t	حجم الهيدروجين المتصاعد (V)	حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة (V/A)
------------	--------------------------------	---

بعد مرور 70 دقيقة يسكب المحلول وتزال العينة من المحلول بهدوء ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف، ويعين الزمن النهائي (t_{∞}) وهو الزمن الذي يتم عنده فصل العينة من المحلول، ثم توزن العينة بعد التأكد من جفافها وليكن الوزن بعد إجراء التجربة (W2).

يحسب معدل تآكل العينة باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد برسم العلاقة بين حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة كمحور صادي مع الزمن كمحور سيني، ومن ميل الخط المستقيم نحصل على معدل التآكل R° بوحدات ml. cm2. mint .

يحسب معدل التآكل باستخدام طريقة الفقد في الوزن بوحدات gm. cm2. mint باستخدام العلاقة:

$$R^\circ = (W_1 - W_2) / A \times t^\circ$$

تحسب نسبة التثبيط كما يلي:

في حالة استخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد:

$$(Inh. \%) = (R - R^\circ) / R \times 100 \quad \text{Inhibition \%}$$

في حالة استخدام طريقة الفقد في الوزن:

$$(Inh. \%) = (R' - R'^\circ) / R' \times 100 \quad \text{Inhibition \%}$$

ملحوظة :

في حالة الدقة في العمل فإن قيم نسبة التثبيط باستخدام الطريقتين لا بد أن تكون متساوية أو على الأقل متقاربة جداً.

التجربة الخامسة:

دراسة تثبيط تآكل الحديد في الوسط الحمضي باستخدام بول الإبل (مثبط طبيعي)
بطريقتي قياس حجم الهيدروجين المتصاعد والفقد في الوزن:

خطوات العمل:

يحضر 100 مل من حمض الكبريتيك (H_2SO_4) 2 مولار بطريقة التخفيف والمحتوي
على 10%(v/v) من بول الإبل وتستخدم الطريقة التالية في التحضير:

بعد التخفيف $M \times V = M' \times V'$ قبل التخفيف للحمض.

$$4 \times V = 2 \times 100$$

$$V = 2 \times 100 / 4 = 50 \text{ ml}$$

حيث يضاف 50 مل من حمض الكبريتيك ذو تركيز 4 مولار إلى قليل من الماء المقطر
في دورق قياسي سعته 100 مل ثم تضاف إليه 10 مل من المثبط ثم يكمل للعلامة.
تغسل خلية ميلبوس جيداً ثم يوضع بها حمض الكبريتيك المحضر بدقة ثم تغطى.
توضع الخلية في حمام مائي درجة حرارته 27 °م (درجة حرارة الغرفة)، ثم توصل
الخلية بسحاحة مدرجة (50مل) بواسطة الذراع A عن طريق خرطوم البولي ايثيلين.
يترك المحلول داخل الحمام المائي لمدة 10 دقائق حتى يأخذ المحلول درجة الحرارة
المطلوبة.

تصنف العينة باستخدام ورق الصنفرة الأكثر خشونة ثم الأقل خشونة بالتدرج وفي اتجاه واحد حتى يصبح سطح العينة ناعماً متجانساً، ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف بتيار من الهواء البارد.

توزن العينة وليكن وزنها الابتدائي (W1) ثم تقاس أبعادها باستخدام الورنية ثم تعين مساحة العينة المستخدمة باستخدام العلاقة:

$$r L + 2\pi r^2 A = 2\pi$$

حيث: r نصف قطر العينة.

L طول العينة و π النسبة التقريبية 3.14.

توضع العينة في الخلية بهدوء وتغطي الخلية سريعاً مع تشغيل ساعة الإيقاف لحساب الزمن t.

يعين حجم الهيدروجين المتصاعد بعد كل 5 دقائق وتوضع النتائج في جدول كالآتي.

الزمن t	حجم الهيدروجين المتصاعد (V)	حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة (V/A)
------------	--------------------------------	--

9. بعد مرور 70 دقيقة يسكب المحلول وتزال العينة من المحلول بهدوء ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف، ويعين الزمن النهائي (t_{∞}) وهو الزمن الذي يتم عنده فصل العينة من المحلول، ثم توزن العينة بعد التأكد من جفافها وليكن الوزن بعد إجراء التجربة (W_2).

يحسب معدل تآكل العينة باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد برسم العلاقة بين حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة كمحور صادي مع الزمن كمحور سيني، ومن ميل الخط المستقيم نحصل على معدل التآكل R° بوحدة ml. -1 . cm-2. mint

يحسب معدل التآكل باستخدام طريقة الفقد في الوزن بوحدة gm. cm-2. mint-1 باستخدام العلاقة:

$$R^{\circ} = (W_1 - W_2) / A \times t_{\infty}$$

تحسب نسبة التثبيط كما يلي:

في حالة استخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد:

$$(Inh.\%) = (R - R^{\circ}) / R \times 100 \quad \text{Inhibition \%}$$

في حالة استخدام طريقة الفقد في الوزن:

$$(Inh.\%) = (R' - R'^{\circ}) / R' \times 100 \quad \text{Inhibition \%}$$

خطوات العمل:

يحضر 100 مل من هيدروكسيد الصوديوم 2 مولار بطريقة التخفيف والمحتوي على (v/v) 15% من مستخلص نبات النيم وتستخدم الطريقة التالية في التحضير:

بعد التخفيف $M \times V = M' \times V'$ قبل التخفيف للقاعدة

$$4 \times V = 2 \times 100$$

$$V = 2 \times 100 / 4 = 50 \text{ ml}$$

حيث يضاف 50 مل من هيدروكسيد الصوديوم ذو تركيز 4 مولار إلى قليل من الماء المقطر في دورق قياسي سعته 100 مل ثم تضاف إليه 15 مل من المثبط ثم يكمل للعلامة.

تغسل خلية ميلوس جيداً ثم يوضع بها هيدروكسيد الصوديوم المحضر بدقة ثم تغطى.

توضع الخلية في حمام مائي درجة حرارته 27 °م (درجة حرارة الغرفة)، ثم توصل الخلية بسحاحة مدرجة (50مل) بواسطة الذراع A عن طريق خرطوم البولي ايثيلين. يترك المحلول داخل الحمام المائي لمدة 10 دقائق حتى يأخذ المحلول درجة الحرارة المطلوبة.

تصنف العينة باستخدام ورق الصنفرة الأكثر خشونة ثم الأقل خشونة بالتدرج وفي اتجاه واحد حتى يصبح سطح العينة ناعماً متجانساً، ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف بتيار من الهواء البارد. توزن العينة وليكن وزنها الابتدائي (W1) ثم تقاس أبعادها باستخدام الورنية ثم تعين مساحة العينة المستخدمة باستخدام العلاقة:

$$r L + 2\pi r^2 A = 2\pi$$

حيث: r نصف قطر العينة.

L طول العينة و π النسبة التقريبية 3.14.

توضع العينة في الخلية بهدوء وتغطي الخلية سريعاً مع تشغيل ساعة الإيقاف لحساب الزمن t.

يعين حجم الهيدروجين المتصاعد بعد كل 5 دقائق وتوضع النتائج في جدول كالآتي.

حجم الهيدروجين المتصاعد	حجم الهيدروجين المتصاعد	الزمن
لكل وحدة مساحة (V/A)	(V)	t

بعد مرور 70 دقيقة يسكب المحلول وتزال العينة من المحلول بهدوء ثم تغسل بالماء المقطر ثم بالأسيتون وتجفف، ويعين الزمن النهائي (t_{∞}) وهو الزمن الذي يتم عنده فصل العينة من المحلول، ثم توزن العينة بعد التأكد من جفافها وليكن الوزن بعد إجراء التجربة (W_2) .

يحسب معدل تآكل العينة باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد برسم العلاقة بين حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة كمحور صادي مع الزمن كمحور سيني، ومن ميل الخط المستقيم نحصل على معدل التآكل R° بوحدات ml. -1 . cm-2. mint

يحسب معدل التآكل باستخدام طريقة الفقد في الوزن بوحدات gm. cm-2. mint-1 باستخدام العلاقة:

$$R^{\circ'} = (W_1 - W_2) / A \times t_{\infty}$$

تحسب نسبة التثبيط كما يلي:

في حالة استخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد:

$$(Inh.\%) = (R - R^{\circ}) / R \times 100 \text{ Inhibition \%}$$

في حالة استخدام طريقة الفقد في الوزن:

$$(Inh.\%) = (R' - R^{\circ'}) / R' \times 100 \text{ Inhibition \%}$$

دراسة تأثير تركيز الحمض على معدل تآكل الحديد

خطوات العمل:

يحضر 100 مل من حمض الكبريتيك بتركيزات مختلفة (0.5، 1.0، 1.5، 2.0) مولار بطريقة التخفيف.

تغسل خلية ميلبوس جيداً ثم يوضع بها حمض الكبريتيك 0.5 مولار المحضر بدقة ثم تغطى.

توضع الخلية في حمام مائي درجة حرارته 27 °م (درجة حرارة الغرفة)، ثم توصل الخلية بسحاحة مدرجة (50مل) بواسطة الذراع A عن طريق خرطوم البولي ايثيلين. يترك المحلول داخل الحمام المائي لمدة 10 دقائق حتى يأخذ المحلول درجة الحرارة المطلوبة.

تصنف العينة باستخدام ورق الصنفرة الأكثر خشونة ثم الأقل خشونة بالتدرج وفي اتجاه واحد حتى يصبح سطح العينة ناعماً متجانساً، ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف بتيار من الهواء البارد.

توزن العينة وليكن وزنها الابتدائي (W1) ثم تقاس أبعادها باستخدام الورنية ثم تعين مساحة العينة المستخدمة باستخدام العلاقة:

$$r L + 2\pi r^2 A = 2\pi$$

حيث: r نصف قطر العينة.

L طول العينة و π النسبة التقريبية 3.14.

توضع العينة في الخلية بهدوء وتغطي الخلية سريعاً مع تشغيل ساعة الإيقاف لحساب الزمن t.

يعين حجم الهيدروجين المتصاعد بعد كل 5 دقائق وتوضع النتائج في جدول كالآتي:

الزمن t	حجم الهيدروجين المتصاعد (V)	حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة (V/A)
------------	--------------------------------	---

بعد مرور 70 دقيقة يسكب المحلول وتزال العينة من المحلول بهدوء ثم تغسل بالماء المقطر ثم بالأسيتون وتجفف، ويعين الزمن النهائي (t_{∞}) وهو الزمن الذي يتم عنده فصل العينة من المحلول، ثم توزن العينة بعد التأكد من جفافها وليكن الوزن بعد إجراء التجربة (W_2) .

يحسب معدل تآكل العينة باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد برسم العلاقة بين حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة كمحور صادي مع الزمن كمحور سيني، ومن ميل الخط المستقيم نحصل على معدل التآكل R بوحدات 1- ml. mint. 2- cm.

يحسب معدل التآكل باستخدام طريقة الفقد في الوزن بوحدات 1- gm. cm-2. mint باستخدام العلاقة:

$$R' = (W_1 - W_2) / A \times t_{\infty}$$

تكرر الخطوات من 2- الحمض ومعدل التآكل.

التجربة الثامنة:

دراسة تأثير درجات الحرارة على معدل تآكل الحديد في الوسط الحمضي.

خطوات العمل:

يحضر 100 مل من حمض الكبريتيك 0.5 مولار بطريقة التخفيف.

تغسل خلية ميلبوس جيداً ثم يوضع بها حمض الكبريتيك المحضر بدقة ثم تغطى.

توضع الخلية في حمام مائي درجة حرارته 30 °م (درجة حرارة الغرفة)،

ثم توصل الخلية بسحاحة مدرجة (50مل) بواسطة الذراع A عن طريق خرطوم البولي إيثيلين.

يترك المحلول داخل الحمام المائي لمدة 10 دقائق حتى يأخذ المحلول درجة الحرارة المطلوبة.

تصفر العينة باستخدام ورق الصنفرة الأكثر خشونة ثم الأقل خشونة بالتدرج وفي اتجاه واحد حتى يصبح سطح العينة ناعماً متجانساً، ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف بتيار من الهواء البارد.

توزن العينة وليكن وزنها الابتدائي (W1) ثم تقاس أبعادها باستخدام الورنية ثم تعين مساحة العينة المستخدمة باستخدام العلاقة:

$$r L + 2\pi r^2 A = 2\pi$$

حيث: r نصف قطر العينة.

L طول العينة و π النسبة التقريبية 3.14.

توضع العينة في الخلية بهدوء وتغطي الخلية سريعاً مع تشغيل ساعة الإيقاف لحساب الزمن t.

يعين حجم الهيدروجين المتصاعد بعد كل 5 دقائق وتوضع النتائج في جدول كالآتي:

حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة (V/A)	حجم الهيدروجين المتصاعد (V)	الزمن T
--	-----------------------------	---------

بعد مرور 70 دقيقة يسكب المحلول وتزال العينة من المحلول بهدوء ثم تغسل بالماء المقطر ثم بالأسيتون وتجفف، ويعين الزمن النهائي (t_{∞}) وهو الزمن الذي يتم عنده فصل العينة من المحلول، ثم توزن العينة بعد التأكد من جفافها وليكن الوزن بعد إجراء التجربة (W2) .

يحسب معدل تآكل العينة باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد برسم العلاقة بين حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة كمحور صادي مع الزمن كمحور سيني، ومن ميل الخط المستقيم نحصل على معدل التآكل R بوحدات 1- ml. mint . cm-2 .

يحسب معدل التآكل باستخدام طريقة الفقد في الوزن بوحدات 1- gm. cm-2 . mint باستخدام العلاقة:

$$R' = W1 - W2 / A \times t_{\infty}$$

تعاد نفس خطوات التجربة ولكن عند درجات الحرارة المختلفة (40، 50، 60) °م.

استنتجى العلاقة بين درجة الحرارة ومعدل التآكل.

التجربة التاسعة:

دراسة الإستقطاب المصعدي والمهبطي لقطب الألمونيوم في الوسط القاعدي في وجود

وغياب 0.2 مولار من مركب ثيوسمي كاربازايد

تستخدم في هذه الدراسة خلية الإستقطاب الموضحة في الشكل (3)، وهي عبارة عن

دورق زجاجي مستدير متعدد الفتحات ذو سعة 500 مل، واستخدمت الفتحات

المتعددة لإدخال القطب العامل working electrode والقطب الإضافي Auxillary

electrode وذلك عبر وصلات زجاجية محكمة لإغلاق الزجاج المصنفر، وقد عزل

القطب الإضافي بوضعه داخل أنبوبة مستقلة ومفصولة عن المحلول بواسطة قطع من

الزجاج الملبّد glassSintered لضمان الفصل بين نواتج التفاعل لكل من المصعد

والمهبط.

كما احتوت على فتحتين لدخول وخروج النيتروجين النقي وفتحة لإدخال أنبوبة ليجن،

وسمحت هذه الترتيبات بالمرونة اللازمة لضبط أنبوبة ليجن الشعرية عن القطب

المرجعي Reference electrode والذي ضبط بالنسبة للقطب تحت الدراسة.

ولإجراء قياسات الإستقطاب فإن المتطلبات الرئيسية لخلية الإستقطاب هي:

أن تكون الخلية محكمة الغلق.

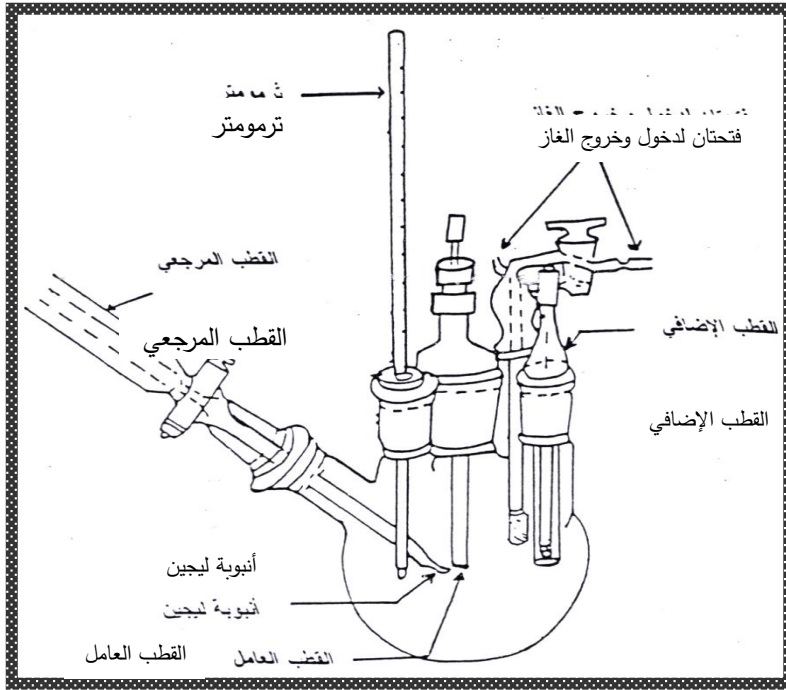
تجنب وجود فتحات أو أجزاء مشحمة.

أن تسمح الخلية بضبط المصعد بحيث يمكنه أخذ الوضع المناسب له من أنبوبة ليجن،

لأن وضعها قريباً جداً من القطب العامل يؤدي إلى حجب التيار عن القطب، أما إذا

وُضعت أبعد من اللازم فقد تظهر مقاومة ملحوظة، أو نقص مفاجيء في الجهد IR

يضاف إلى قيم جهود الاستقطاب المقاسة.



شكل (3) : الخلية المستخدمة في قياس الاستقطاب

أولاً- دراسة الإستقطاب المصعدي والمهبطي لمعدن الألمونيوم في محلول 2 مولار من هيدروكسيد الصوديوم:

خطوات العمل:

تغسل الخلية جيداً وتُمَلَأُ بحوالي 250 مل من محلول 2 مولار من هيدروكسيد الصوديوم المحضر بطريقة التخفيف.

يغسل قطب الألمونيوم ويصنفر باستخدام ورق صنفرة المتدرج من الأكثر خشونة إلى الأكثر نعومة في اتجاه دائري، ثم يغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون ثم يجفف بواسطة تيار من الهواء البارد، من ثم يُعَيَّن قطر القطب $2r$ ومنه تحسب مساحة

$$A = \pi r^2 \text{ (cm}^2\text{). القطب}$$

يوضع القطب في خلية الإستقطاب وتوضع الخلية في مثبت لدرجة الحرارة عند 27°C (أي درجة حرارة الغرفة)، ثم يمرر تيار من غاز النيتروجين لمدة نصف ساعة ، وفي هذه الأثناء توصل الخلية بالدائرة الكهربائية المكونة من مثبت الجهد والتيار وقطب الكالوميل القياسي .

تضبط قطبية مثبت الجهد عند القيمة 200- مللي فولت، ثم تُزاد تدريجياً في الاتجاه السالب (المهبطي) كل 20 مللي فولت وذلك بضبط زمن التغير بحيث لا يتجاوز الثانية الواحدة وتؤخذ قراءة التيار المقابلة للجهد المثبت وتوضع النتائج في جدول كالتالي:

log i	كثافة التيار المقاس i	الجهد E
-------	-----------------------	---------

وبعد أخذ أكبر قدر من القراءات في الاتجاه السالب، يعاد ضبط قطبية مثبت الجهد عند 200- مللي فولت ثم تؤخذ القراءات في الإتجاه الموجب (المصعدي) كل 20 مللي فولت وتؤخذ قيمة التيار المقابلة لقيمة الجهد المثبت ثم توضع النتائج في جدول كما سبق.

ترسم العلاقة بين قيم E و log i المقاسة (حيث $i =$ كثافة التيار = التيار / المساحة) فنحصل على منحنين أحدهما يمثل الإستقطاب المصعدي والآخر يمثل الإستقطاب المهبطي.

يرسم مماس للمنحنى المصعدي والمهبطي ثم يحسب ميل المماس للمنحنى في الإتجاه الموجب ويمثل ثابت تافل في الاتجاه المصعدي (ba)، بينما ميل المماس في الاتجاه السالب يمثل ثابت تافل في الاتجاه المهبطي (bc).

ثانياً- دراسة الإستقطاب المصعدي والمهبطي لقطب الألمونيوم في الوسط القاعدي في

وجود 2×10^{-3} مولار من مركب ثيوسمي كربازايد:

خطوات العمل:

يتم تحضير المحلول كما يلي:

بعد التخفيف $M \times V = M' \times V'$ قبل التخفيف للقاعدة

$$4 \times V = 2 \times 250$$

$$V = 2 \times 250 / 4 = 125 \text{ ml}$$

بعد التخفيف $M \times V = M' \times V'$ قبل التخفيف للمثبت

$$0.1 \times V = 2 \times 10^{-3} \times 250$$

$$V = 2 \times 10^{-3} \times 250 / 0.1 = 5 \text{ ml}$$

حيث يضاف 125 مل من هيدروكسيد الصوديوم ذو تركيز 4 مولار إلى حوالي 100 مل

من الماء المقطر في دورق قياسي سعته 250 مل ثم تضاف بالماصة 5 مل من المثبط ذو

تركيز 0.1 مولار ثم يكمل للعلامة بواسطة الماء المقطر.

تكرر الخطوات السابقة المذكورة في الجزء الأول من التجربة وتعين قيمة ba' و bc' في

وجود المثبط.

قارني بين قيم ثوابت تافل في وجود وغياب المثبط في الوسط القاعدي المدروس, فإذا كانت قيم ثوابت تافل في الحالتين متساوية تقريبا فإن عملية التثبيط تتم بدون تغيير في ميكانيكية التفاعل.

التجربة العاشرة:

دراسة الإستقطاب المصعدي والمهبطي لقطب الحديد في الوسط الحامضي في وجود وغياب 0.1 مولار من مركب ثيوسمي كاربازايد:

أولاً- دراسة الإستقطاب المصعدي والمهبطي لمعدن الحديد في محلول 0.5 مولار من حمض الكبريتيك:

خطوات العمل:

تغسل الخلية جيدا وتملأ بحوالي 250 مل من محلول 2 مولار من حمض H_2SO_4 المحضر بطريقة التخفيف.

يغسل قطب الحديد ويصنفر باستخدام ورق صنفرة المتدرج من الأكثر خشونة إلى الأكثر نعومة في اتجاه دائري, ثم يغسل بالماء المقطر ثم بالأسيتون ثم يجفف بواسطة تيار من الهواء البارد, من ثم يَعيَّن قطر القطب $2r$ ومنه تحسب مساحة القطب =

$$A = \pi r^2 \text{ (cm}^2\text{)}$$

يوضع القطب في خلية الإستقطاب وتوضع الخلية في مثبت لدرجة الحرارة عند 27 °م (أي درجة حرارة الغرفة), ثم يمرر تيار من غاز النيتروجين لمدة نصف ساعة , وفي هذه الأثناء توصل الخلية بالدائرة الكهربائية المكونة من مثبت الجهد والتيار وقطب الكالوميل القياسي.

تضبط قطبية مثبت الجهد عند القيمة 200- مللي فولت, ثم تُزاد تدريجياً في الاتجاه السالب (المهبطي) كل 20 مللي فولت وذلك بضبط زمن التغير بحيث لا يتجاوز الثانية الواحدة وتؤخذ قراءة التيار المقابلة للجهد المثبت وتوضع النتائج في جدول كالتالي:

log i	كثافة التيار المقاس i	الجهد E
-------	-----------------------	---------

وبعد أخذ أكبر قدر من القراءات في الاتجاه السالب, يعاد ضبط قطبية مثبت الجهد عند 200- مللي فولت ثم تؤخذ القراءات في الإتجاه الموجب (المصعدي) كل 20 مللي فولت وتؤخذ قيمة التيار المقابلة لقيمة الجهد المثبت ثم توضع النتائج في جدول كما سبق.

ترسم العلاقة بين قيم E و $\log i$ المقاسة (حيث i = كثافة التيار = التيار / المساحة) فنحصل على منحنين أحدهما يمثل الإستقطاب المصعدي والآخر يمثل الإستقطاب المهبطي.

يرسم مماس للمنحنى المصعدي والمهبطي ثم يحسب ميل المماس للمنحنى في الإتجاه الموجب ويمثل ثابت تافل في الاتجاه المصعدي (ba), بينما ميل المماس في الاتجاه السالب يمثل ثابت تافل في الاتجاه المهبطي (bc).

ثانياً- دراسة الإستقطاب المصعدي والمهبطي لقطب الحديد في الوسط الحامضي في وجود 2×10^{-3} مولار من مركب ثيوسمي كربازايد:

خطوات العمل:

يحضر 100 مل من حمض الكبريتيك 2 مولار بطريقة التخفيف والمحتوي على 2×10^{-3} 3 مولار من مركب ثيوسمي كاربازايد وتستخدم الطريقة التالية في التحضير:

بعد التخفيف $M \times V = M' \times V'$ قبل التخفيف للحمض

$$4 \times V = 2 \times 250$$

$$V = 2 \times 250 / 4 = 125 \text{ ml}$$

بعد التخفيف $M \times V = M' \times V'$ قبل التخفيف للمثبت

$$0.1 \times V = 2 \times 10^{-3} \times 250$$

$$V = 2 \times 10^{-3} \times 250 / 0.1 = 5 \text{ ml}$$

حيث يضاف 125 مل من حمض الكبريتيك ذو تركيز 4 مولار إلى قليل من الماء المقطر في دورق قياسي سعته 250 مل ثم تضاف إليه 5 مل من المثبط ذو تركيز 0.1 مولار ثم يكمل للعلامة.

تكرر الخطوات السابقة المذكورة في الجزء الأول من التجربة وتعين قيمة ba' و bc' في وجود المثبط.

قارني بين قيم ثوابت تافل في وجود وغياب المثبط في الوسط القاعدي المدروس، فإذا كانت قيم ثوابت تافل في الحالتين متساوية تقريبا فإن عملية التثبيت تتم بدون تغيير في ميكانيكية التفاعل.

التجربة الحادية عشرة:

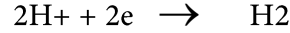
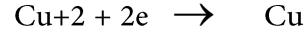
تعيين النحاس بطريقة الترسيب المهبطي عند تيار ثابت.

نظرية التجربة:

ترسيب النحاس من محاليل تحتوي على كل من حمض الكبريتيك وحمض النيتريك المخفف.

التفاعلات المتوقعة حدوثها تحت هذه الظروف هي:

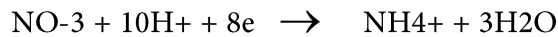
عند المهبط:



2- عند المصعد:



لذا فإن تركيز الحمض المستخدم كوسط لابد أن يكون كبيراً حتى يمكن ترسيب النحاس ترسيباً تاماً، وبمواصفات جيدة (تلافي تصاعد غاز الهيدروجين). كما أن إضافة حمض النيتريك تعطي أيون النترات الذي يعمل كمادة مانعة للإستقطاب المهبطي، حيث تتفاعل النترات مع أيونات الهيدروجين قبل تعادل الهيدروجين ويمنع تصاعده، وتحتاج هذه الخطوة إلى جهد أقل من الجهد اللازم لتصاعد غاز الهيدروجين. حيث يحدث التفاعل التالي:



حضري 100 مل من محلول كبريتات النحاسيك (1جم من كبريتات النحاس النقية
($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

أضيفي بالترتيب 2 مل من حمض الكبريتيك المركز + 1 مل من حمض النيتريك المركز (سبق غليه أو إضافة قليل من اليوريا إلى الحمض المركز قبل الاستخدام للتخلص من أكسيد النيتروز الموجود عادة في حمض النيتريك)

أنقلي الخليط إلى بيكر سعته 150 مل الذي يمكن استخدامه كخلية تحليل. نظفي الأقطاب بالتسخين في محلول يحتوي على (1 مل نيتريك مركز: 1 مل ماء) ثم اغسليها عدة مرات بالماء المقطر ثم أخيراً بالأسيتون لتجفيفها.

ضعي قطب المهبط في فرن لمدة تتراوح من 3-4 دقائق عند درجة 110°م ثم اتركه في الهواء ليبرد لمدة دقائق (أو في مجفف) ثم عيني وزنه وليكن W1. كوني خلية تحليل وتأكدي عند وضع الأقطاب أن يوضع المهبط في الطرف السالب من الخلية، والمصعد في الطرف الموجب للخلية مع استخدام مصدر للتيار (بطارية) لا تزيد قوتها عن 12 فولت.

تأكدي عند دوران قطب المصعد عدم وجود التماس بين القطبين عند التحريك. اغمري الأقطاب داخل البيكر المحتوي على أيونات النحاسيك المراد ترسيبها مع التأكد من كون الأقطاب مغمورة داخل المحلول بشكل جيد (حوالي 90% منه). اضبطي بسرعة الدوران للمصعد بحيث تكون عالية قليل بدون تطاير المحلول من خلية التحليل (البيكر).

اضبطي جهد الخلية عند قيمة للجهد من 3-4 فولت واضبطي المقاومة بحيث يكون التيار المار من 2-4 أمبير، ثم تابعي عملية الترسيب للنحاس حتى يختفي اللون الأزرق المميز لأيونات النحاسيك Cu^{+2} حيث تحتاج عملية الترسيب إلى زمن يساوي تقريبا ساعة.

خفزي قيمة التيار إلى 1 - 0.5 أمبير، ثم اختبري تمام الترسيب بأخذ نقطة من المحلول ووضعيها على زجاجة ساعة بها قليل من محلول مركز من يوديد البوتاسيوم مع نقطة نشا، في حالة تمام الترسيب وعدم وجود أيونات النحاسيك في الكشف يمكن اعتبار أن عملية ترسيب النحاس أصبحت كاملة. ثم أضيفي ماء مقطر بمقدار 0.5 سم واستمري في عملية التحليل الكهربائي لمدة إضافية حوالي 15-20 دقيقة، ثم أوقفي دوران المصعد. بدون قطع التيار أزيل ببطء البكر المحتوي على المحلول بعد الترسيب بسحبه إلى أسفل أو برفع الأقطاب إلى الأعلى ومباشرة اغسلي الأقطاب بواسطة الماء المقطر عدة مرات بدون لمسه أو هزه وذلك باستخدام زجاجة الغسيل بإسقاط الماء من أعلى المهبط إلى أسفله، ويجب أن يتم ذلك مباشرة حتى لا يحدث إدمصاص لأيونات على سطح الراسب وبعد ذلك يمكن فصل التيار الكهربائي.

ضعي بهدوء المهبط داخل بكر يحتوي على الماء المقطر لمدة 0.5 دقيقة ثم ارفعيه واغسليه بالأسيتون النقي لتخليصه من بقايا الماء.

ضعي القطب داخل فرن حرارته 100-110 °م لمدة 3-4 دقائق واتركيه يبرد في مجفف

لمدة 10 دقائق ثم عيني وزنه W_2 .

احسبي وزن النحاس المترسب $W = (W_2 - W_1)$ وعيني ما يلي:

كمية الكهرباء (Q) المستخدمة في ترسيب النحاس من المعادلة:

$$96500 W = eq.wt \times I \times t /$$

حيث الوزن المكافئ للنحاس = الوزن الذري / 2

عيني كفاءة الترسيب:



الوزن الذري الوزن الجزيئي

؟ الوزن المأخوذ

إذن وزن النحاس المترسب نظرياً (W') = (الوزن الذري للنحاس × الوزن المأخوذ) / الوزن

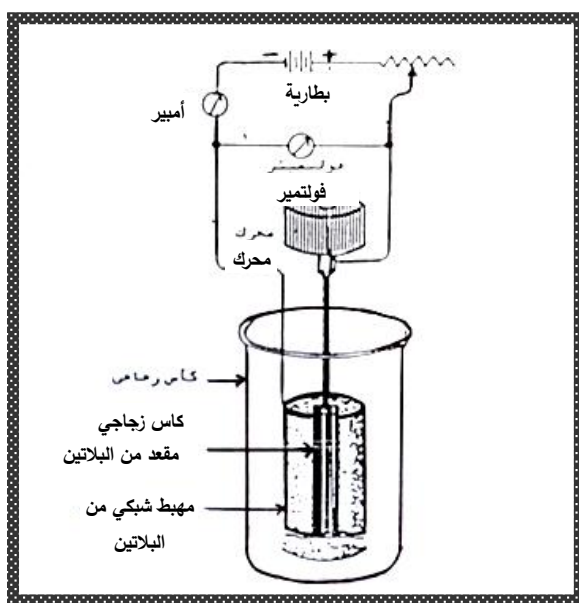
الجزيئي لكبريتات النحاسيك.

$$100 \times (W' / W) = \text{كفاءة الترسيب}$$

للتأكد من وزن النحاس المترسب والذي سبق تعيينه في الخطوة (15) يتم إذابة النحاس

الموجود على المهبط في محلول (1 مل حمض نيتريك: 1 مل ماء مقطر)

ثم يغسل بالماء المقطر ثم يغلى القطب الناتج لمدة 5-10 دقائق في محلول محضر حديثا مكون من (1 مل حمض نيتريك: 1 مل ماء مقطر) ثم يغسل مرة اخرى بالماء المقطر ثم بالأسيتون ويوضع في فرن درجة حرارته 100-110 °م لمدة 5 دقائق ويترك ليبرد ثم يعين وزن القطب النقي. قارني بين في الحالتين.



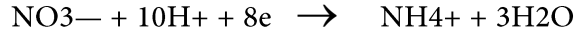
شكل (4) : جهاز الترسيب الكهربائي للفلزات

التجربة الثانية عشرة

الترسيب المصعدي للرصاص

يمكن تعيين معدن الرصاص كما يمكن تعيينه على المصعد على هيئة PbO₂ في وجود تركيز عالي من حمض النيتريك (10-15 مل حمض نيتريك المركز لكل 100 مل من المحلول).

وتعتبر إضافة 3-4 نقاط من حمض الكبريتيك المركز عامل مساعد لجعل الراسب أكثر التصاقاً بالمصعد مما يقلل عملية فقد الراسب أثناء عملية التعيين، وحمض النيتريك المركز يعمل على أكسدة الرصاص PbII إلى PbIII الذي يتحول إلى الأكسيد المائي (PbO₂.X H₂O) على المصعد، وفي نفس الوقت فإن حمض النيتريك المضاف يزود المحلول بأيونات النترات التي تقوم بعمل مادة مانعة للإستقطاب المهبطي حيث يحدث التفاعل:



وهذا التفاعل يحدث عند جهد منخفض نسبياً حيث يكون غير كافٍ لترسيب معدن الرصاص مهبطياً.

ونظراً لصعوبة إزالة الماء من الراسب المتكون بالتسخين وبالتالي تحديد كمية الماء المتكونة مع الأكسيد مما يؤدي إلى حدوث خطأ في تعيين الرصاص، لذا فإن الراسب المتكون على سطح القطب يذاب كيمياً في زيادة من حمض الأكساليك ثم تعابير الكمية المتبقية من الحمض بواسطة محلول قياسي من برمنجنات البوتاسيوم.

خطوات العمل:

اذيبي حوالي 0.1 جم من نترات الرصاص في حوالي 100 مل من الماء المقطر، ثم أضيفي 15 مل من حمض النيتريك المركز الخالي من حمض النيتروز (يغلى حمض النيتريك المركز مع قليل من اليوريا لطرد NO) ثم ضعيه في بيكر سعته 200 مل.

سخني المصعد النظيف والذي يكون على شكل شبكي عند درجة 120°م في فرن كهربائي لمدة 20-30 دقيقة، ثم اتركه يبرد في مجفف عند درجة حرارة الغرفة، ثم ضعيه في البيكر المحتوي على المحلول.

كوني خلية التحليل شكل (5) ثم صلي الأقطاب بحيث يوصل المصعد بالطرف الموجب للخلية و أضبطي الجهد عند 2 فولت مبتدئة بتيار 1.5 أمبير مع رفع التيار تدريجياً إلى 5 أمبير وبذلك يكن إتمام عملية الترسيب لكاملة لثاني أكسيد الرصاص PbO₂ خلال 6-8 دقائق.

للتأكد من تمام الترسيب، انتظري حوالي 15 دقيقة، عند عدم حدوث تعتيم للمصعد فإن ذلك مؤشر على تمام ترسيب الرصاص.

عند حدوث الترسيب التام، اسحبي البيكر المحتوي على المحلول بدون قطع التيار الكهربائي، أو بدلاً من ذلك ارفعي القطب عن المحلول أيضاً بدون قطع التيار الكهربائي مع غسل القطب بالماء المقطر بهدوء بواسطة زجاجة الغسيل ثم اقطعي التيار.

اغسلي القطب بالأسيتون النقي ثم ضعيه في فرن درجة حرارته 120 °م لمدة 20- 30 دقيقة ثم برديه في مجفف لمدة 5- 20 دقيقة وعيني وزن الراسب(وزن الرصاص عمليا W=).

عيني نسبة ترسيب الرصاص كما يلي:

حيث معامل تحويل الرصاص يساوي 0.864 , كما يحسب وزن الرصاص نظرياً W' بالعلاقة:



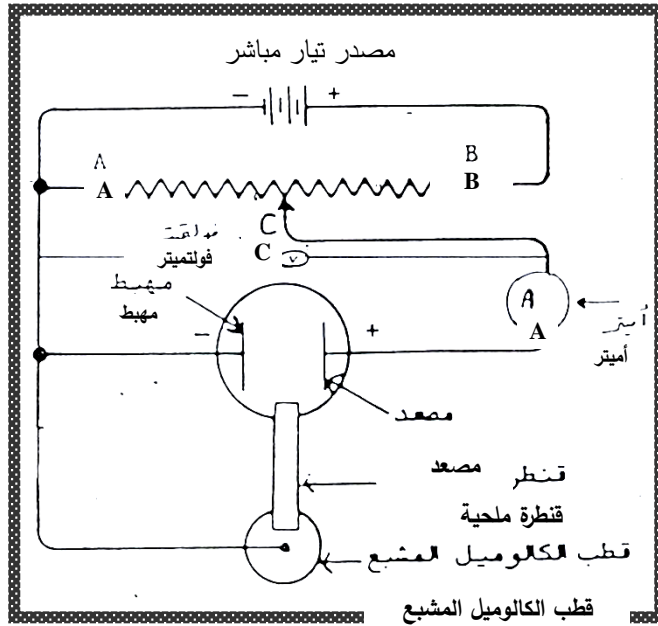
الوزن الذري الوزن الجزيئي

0.1؟

الوزن الجزيئي / (الوزن الذري \times 0.1) = W'

النسبة المئوية للترسيب = $100 \times (W'/W)$

للتأكد من دقة النتائج يذاب الراسب المتكون على سطح المصعد بغمره في زيادة من محلول قياسي من حمض الأكساليك ثم معايرة الزيادة بواسطة محلول من برمنجنات البوتاسيوم القياسية في وجود حمض الكبريتيك 2 ع والتسخين.



شكل (5) : خلية التحليل الكهربائي لترسيب الرصاص مصعدياً

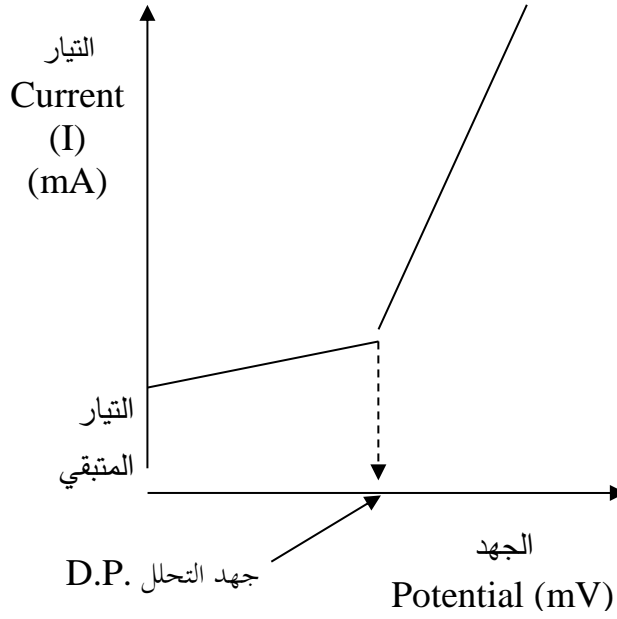
التجربة الثالثة عشر:

Decomposition Potential جهد التحلل

يعرف جهد التحلل لمحلل ما بأنه " أقل قيمة للجهد الخارجي الموصل بين القطبين
اللازم لحدوث عملية تحليل كهربي مستمر للمحلل الإلكتروليتي بالخلية".

والطريقة الشائعة لتحديد جهد التحلل هي بغمر قطبين غير قابلين للتآكل مثل قطبين من البلاتين في المحلول ، و يوصل هذان القطبان بمقاومة متغيرة (R) و بطارية (X) حيث يمكن زيادة قيمة القوة الدافعة الكهربائية (ق.د.ك.) تدريجياً و يقاس التيار المار بواسطة الأميتر (A) ، بينما يقاس الجهد بين القطبين الناتج عن مرور التيار بواسطة فولتميتر (V) .

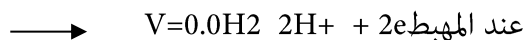
فإذا استخدم محلول مخفف مثلاً من حمض كبريتيك كمحلول إلكتروليتي ، فإن بتغيير الجهد يلاحظ مرور تيار لحظي له قيمة بسيطة لا يلبث أن يتلاشى. بزيادة قيمة ق.د.ك. باستخدام المزلاق على طول المقاومة فإن قيمة التيار الناتجة تزداد ببطء شديد في البداية ، و فجأة و عند قيمة ق.د.ك. معينة يحدث ارتفاع مفاجئ في قيمة التيار المار و في هذه اللحظة يبدأ ظهور فقاعات علي سطحي القطبين أي يحدث التحلل الكهربائي. بعد ذلك عند زيادة قيمة ق.د.ك. أي زيادة بسيطة تكون الزيادة المقابلة في قيمة التيار كبيرة وواضحة . ويمثل الشكل (6) العلاقة بين الجهد و التيار .



شكل: (6)

ويعرف الجهد الذي يحدث عند الارتفاع المفاجئ في قيمة التيار "بجهد التحلل" (D.P.) كما يطلق على الجزء من التيار الذي يسبق حدوث التحلل بالتيار المتبقي أو التيار المحدود عند ظروف معينة، وتعتمد قيمته على سرعة إزالة المواد النشطة كهربياً من على سطحي الأقطاب، فكلما زادت سرعة إزالتها كلما ارتفعت قيمة التيار المتبقي.

وفي حالة استخدام حمض الكبريتيك فإن الأصناف النشطة كهربياً التي سوف تتصاعد على الأقطاب هي غاز الأكسجين على المصعد وغاز الهيدروجين على المهبط و يمكن كتابة معادلة الأقطاب كما يلي :



الأدوات والمحاليل :

بطارية (X) (6 فولت).

مقاومة متغيرة (R).

فولتاميتر (V). 4- أميتر (A).

5- كأس سعة 100 مل به قطبين من البلاتين أو الكربون .

محاليل الدراسة:

أ- محلول 0.1 ع كبريتات النحاس.

ب- محلول 0.1 ع هيدروكسيد الصوديوم.

ج- محلول 0.1 ع حمض الكبريتيك .

د- محلول 0.1 ع كبريتات الخارصين.

خطوات العمل:

يثبت مصدر الجهد عند 6 فولت.

يتم توصيل الدائرة كما في الشكل (7).

يغمر القطبان في المحلول المراد حساب جهد التحلل له

[المحلول (أ) أو (ب) أو (ج) أو (د)]

تدون أول قراءة لل فولتامتر و الأميتر قبل تحريك المزلاق .

يحرك مزلاق (E F) و يتم اخذ عدة قراءات أثناء التحريك لكل من الأميتر والفولتامتر.

تدون النتائج في جدول التالي:

								الجهد (mV)
								التيار (mA)

ترسم العلاقة بين التيار والجهد ومنها تحسب قيمة جهد التحلل للمحلول المستخدم.

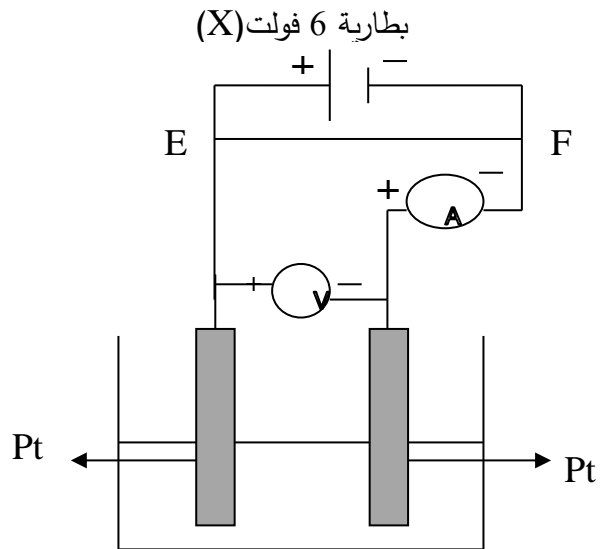
النتائج:

أ - جهد التحلل لكبريتات النحاس = فولت

ب - جهد التحلل لهيدروكسيد الصوديوم = فولت

ج - جهد التحلل لحمض الكبريتيك = فولت

د - جهد التحلل لكبريتات الخارصين = فولت



شكل:

الفصل التاسع

المدار في الكيمياء الكهربائية

الكيمياء الكهربائية: دراسة التغيرات الكيميائية التي تحدث تحت تأثير الظواهر الكهربائية.

التحليل الكهربائي: هو تفكك المادة نتيجة مرور الكهرباء خلالها.

الأكسدة : زيادة الشحنة الموجبة أى فقدان الإلكترونات.

الاختزال : هو نقصان الشحنة الموجبة أى اكتساب الإلكترونات.

عدد الأكسدة : هو عدد الشحنة السالبة أو الموجبة التي يفترض أن تحملها ذرة العنصر في مركب ما.

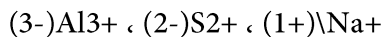
العامل المؤكسد: هو المادة التي تكتسب إلكترون أو أكثر أى ينقص عدد تأكسدها ويتم اختزالها

العامل المختزل: هو مادة التي تفقد الإلكترون أو أكثر أى يزداد عدد تأكسدها ويتم تأكسدها.

قواعد حساب أعداد التأكسد:

عدد الأكسدة للعنصر الحر يساوى صفر 0 مثل Cl_2 \ \ S \ \ Na أو H_2

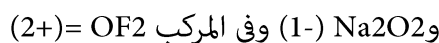
عدد الأكسدة لأيون أحادي الذرة يساوى الشحنة التى يحملها الأيون مثل



المجموع الجبرى للأعداد تأكسد لذراتالعناصر فى الجزىء يساوى صفر 0

مجموع أعداد تأكسد الذرات فى أيون متعدد الذرات يساوى التى يجملها الأيون كمّا
ونوعاً.

عدد الأكسدة للأكسجين فى كل مركباته (2-) ، ما فى حالة البيروكسيدات مثل H_2O_2



عدد الأكسدة للهيدروجين فى كل مركباته يساوى (1+) ما عدا فى هيدريدات الفلزات



عدد الأكسدة لمجموعة الإفلاء (المجموعة الأولى) يساوى (1+) فى جميع مركباتها.

عدد الأكسدة لمجموعة القلويات الأرضية (المجموعة الثانية) (2+) فى جميع مركباتها.

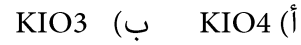
عدد الأكسدة للهالوجينات (المجموعة السابعة) فى مركباتها الثنائية هو (1-).

عدد الأكسدة للكبريت فى مركباته الثنائية مثل H_2S ، CuS (2-) ماعدا مركباته مع

الأكسجين والفلزر.

عند ايجاد عنصرين لافلزين فإن عدد الأكسدة للعنصر الأكثر سالبية يكون سالباً
ومساوياً للعدد الشحنات التي يحملها العنصر أحادى الذرة0مثلاً في المركب SO2 عدد
تأكسد الأكسجين (-2) وعدد تأكسد الكبريت (+4)أ
أمثلة محلولة:

أحسب عدد تأكسد اليود في كل من:



الحل

$$0 = (2-)4 + 1 + \text{س}$$

$$\text{س} = +7$$

ب- عدد الإلكترونات التي تحررت ؟ [2310×6.2]

ج- عدد المولات المترسبة من كل عنصر ؟ [0.003 ، 0.005 ، 0.01]

د- كتلة الفضة المترسبة ؟ [1.08]

(2) ترسب 0.108 جم من الفضة عند مهبط خلية للتحليل الكهربى عند مرور تيار
مباشر شدته 1.5 أمبير في محلول نترات الفضة.

- أ- أكتب معادلة أيونية توضح التفاعل الذى تمّ عند المهبط ؟
- ب- احسب كمية الكهرباء التى مرت بالكولوم ؟ [96.5]
- ج- احسب الزمن اللازم لمرور هذه الكمية من الكهرباء ؟ [64.3]
- (3) حلل محلول مائي لكلوريد الصوديوم كهربياً بتيار مباشر لمدة 10 دقائق.
- أ- ما هى الأيونات الموجودة فى المحلول ؟
- ب- ماهى المادة المتحررة عند المهبط ؟
- ج- احسب حجم محلول بالسـم3 الذى تركيزه 0.5 م اللازم لمعادلة المحلول الناتج بعد انتهاء التحليل ؟ [40]
- (4) خلية فرق جهدها 2.1 فولت مصممة من أقطاب النحاس ذى الجهد +0.34 فولت والألمنيوم. احسب جهد الألمنيوم ؟ [-1.76]
- (5) تمّ إمرار تيار كهربى مباشر قدره 0.3 أمبير لمدة 40 دقيقة فى 30 سم3 من محلول NiCl_3 تركيزه 0.35 م 0
- أ- اكتب معادلة أيونية توضح تأين NiCl_3 فى المحلول ؟
- ب- احسب كمية الكهرباء التى مرت بالفرادى ؟ [0.007]
- ج- كم عدد مولات Ni المترسبة عند المهبط ؟ [0.0035]
- د- كم عدد مولات Cl_2 المتحررة عند المصعد ؟ [0.0035]

(6) مر تيار شدته 10 أمبير في محلول المركب (XY) لمدة 10 دقائق فكان القطبان من نفس العنصر (X)، إذا كانت الكتلة الذرية لـ X 96.5 وتكافؤه 3 ، احسب كتلة X المترسبة؟

(7) مر تيار كهربى مباشر فى محلولي المركبين (ZF) و (WX) فى خليتين موصلتين على التوالي ، فترسب عند المهبط 0.15 جم من العنصر (Z) و 0.25 جم من العنصر (W). احسب مكافئ (Z) إذا كان مكافئ (W) يساوى 45 ؟

(8) فولتامتر نحاسى تم فيه تيار شدته 10 أمبير لمدة 30 دقيقة احسب متوسط سمك طبقة الناس المترسب على المهبط إذا كانت المساحة المغمورة من 300 سم² والمكافئ الكهروكيميائى للنحاس 0.00033 حم/كولوم وكثافة النحاس 9 حم/سم³ عند الظروف القياسية؟ [0.1782]

(9) فى عملية طلاء بالكروم تم ترسيب 0.52 جم من الكروم عند المهبط ، احسب.

أ- كمية الكهرباء بالكولوم اللازمة لترسيب الكروم ؟ [1930]

ب- عدد مولات الإلكترونات المتحررة ؟ [0.002]

ج- عدد الإلكترونات المتحررة ؟ [2210×1.2]

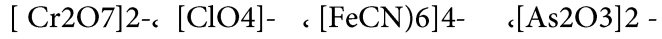
د- الزمن اللازم لترسيب هذه الكمية من الكروم إذا كانت شدة التيار 1.5 أمبير؟

[1286.7]

(10) أ- جد عدد تأكسد العنصر الذى تحته خط فيما يلى :



ب- جد عدد تأكسد العنصر الذى تحته خط فى كل من الأيونات التالية:



(11) مرر 0.02 فاراداي من الكهرباء فى محلول حمض الكبريتيك المخفف باستعمال

فطيين من البلاتين.

أ- اعط اسماء الغازات الناتجة والأقطاب الناتجة عندها ؟

ب- احسب عدد المولات الناتجة من كل غاز ؟ $[0.01, 0.005]$

ج- احسب الزمن المطلوب لإمرار 0.02 فاراداي بتيار قدره 2 أمبير؟ [965]

(12) تيار مباشر مقداره 0.81 أمبير يرسب 0.26 جم من العنصر X (كتلته الذرية 52)

عند المهبط ، عندما مرّ خلال محلول كبريتات X لمدة 30 دقيقة

أ- ما نوع الشحنة التى يحملها العنصر X ؟

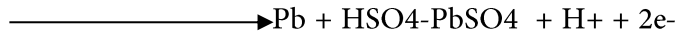
ب- احسب القيمة العددية لشحنة العنصر X ؟

ج- اكتب معادلة لتفاعل المهبط ؟

د- اكتب الصيغة الكيميائية لكبريتات العنصر X ؟

(13) عندما مررت نفس الكمية من الكهرباء خلال خليتين مناسبتين تحررت 9.2 جم من الصوديوم في الخلية الأولى ، فكم جراماً من الألمونيوم تتحرر في الخلية الأخرى ؟
[10.8]

(14) يتطلب محرك جهاز تشغيل محرك سيارة سريان تيار كهربى مقداره 193 أمبير لمدة 1.2 ثانية ويستهلك الجهاز هذه الطاقة من مركب للرصاص يتألف من 6 خلايا موصلة على التوالي فإذا كان تفاعل المصعد هو



فما هى كتلة الرصاص التى تستهلك عند تشغيل المحرك

(Pb =207) ؟ [1.49]

(15) مرّ تيار مقداره 1.5 أمبير لمدة 30 دقيقة خلال محلول فلز ثلاثى التكافؤ ، فترسب 1.08 جم من الفلز على المهبط. احسب:

أ- كمية الكهرباء التى مرت بالكولوم ؟ [270]

ب- الكتلة الذرية للفلز ؟ [115.8]

(16) مرر تيار مباشر مقداره 2 أمبير لمدة 15 دقيقة خلال محلول من أملاح فلز كتلته الذرية 193 مترسب 1.2 جم من الفلز عند المهبط. احسب:

أ- كمية الكهرباء التي مرت بالكولوم ؟ [1800]

ب- الشحنة الكهربائية لأيون الفلز ؟ [3]

(17) ثلاث خلايا تحوى الأولى $AgNO_3$ والثانية $CuSO_4$ والثالثة $Al_2(SO_4)_3$ مرور

خلال الدائرة تيار كهربى مباشر مقداره 0.5 أمبير لمدة 32 دقيقة و10 ثوانى. احسب

أ- كمية الكهرباء التي مرت بالفرداى ؟ [965]

ب- عدد مولات الإلكترونات التي تحررت؟ [0.01]

الحصول على الطاقة الكهربائية

من تفاعلات الأكسدة والاختزال

الخلية الكهروكيميائية :

تتكون من فلزين كل مغمور فى محلول لأحد أملاحه، ويصل بينهما حسر ملحى.

المصعد : هو القطب الذى تحدث فيه عملية الأكسدة.

المهبط : هو القطب الذى تحدث فيه عملية الاختزال.

مثال : خلية خارصين / نحاس

(1) ما هى شدة التيار اللازم لتحرير مول من الذهب ثلاثى التكافؤ فى عملية تحليل

كهربى

خلال ومن قدره 16 ساعة و5 دقائق ؟

الحل



1 فرادى يحرر 1 مول الكترونات

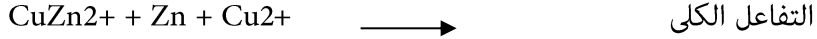
3 فرادى تحرر 3 مول الكترونات (مول واحد من الذهب)

كمية الكهرباء ك = 96500×3 كولوم

الزمن ن = $60 \times (5 + 16 \times 60)$ ثانية

ن = $60 \times (5 + 960) = 60 \times 965$ ث ت = ك ن

ت = $3 \times 96500 = 5$ أمبير 60×965



1- اتجاه التيار فى الدائرة الخارجية من القطب الموجب إلى القطب السالب واتجاهه

فى الدائرة الداخلية من القطب السالب إلى القطب الموجب.

2- اتجاه التيار الإلكترونى فى الدائرة الخارجية من القطب السالب الى القطب الموجب

واتجاهه فى الدائرة الداخلية من القطب الموجب الى القطب السالب.

جهد القطب: هو قابلية مادة القطب للتأكسد أو الإختزال أى اكتساب أو فقدان

الإلكترونات.

جهد القطب الأساسي: هو جهد القطب عند الظروف القياسية وهي درجة حرارة 25° م وتركيز المحلول مول/دسم 3 وضغط جوى واحد.

قطب الهيدروجين الأساسي: يتكون من قطعة من البلاتين مغمورة في محلول من HCl تركيزه مول/دسم 3 محاطاً سطحها بغاز الهيدروجين تحت

ضغط يساوى واحد ضغط جوى

جهد الهيدروجين الأساسي = صفر

فرق الجهد الأساسي للخلية: قدرة الخلية على القيام بجهد كهربى عند الظروف القياسية.

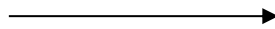
جهد الخلية = جهد المهبط (+) - جهد المصعد (-)

بعض الحقائق عن السلسلة الكهروكيميائية:

العناصر التى فى أول السلسلة عوامل مختزلة قوية والعناصر التى فى آخرها عوامل مؤكسدة قوية.

الفلزات فى أعلى السلسلة أكثر نشاطاً من التى تليها.

كلما كان البعد بين العنصرين كبيراً ازداد ثبات المركب الناتج من اتحادهما.



الفلزات التي تقع فوق الهيدروجين تزيحه من الأحماض



الفلزات التي تقع أعلى السلسلة تزيح التي تليها في الترتيب من مركباتها



يمكن تكوين خلية كهربية من كل عنصرين يكون فرق الجهد بينهما مناسباً بحيث

يصبح العنصر ذو الجهد الأعلى مهبطاً (+) والعنصر ذو الجهد الأقل مصعداً (-)

(1) مثال محلول:

خلية جهدها 1.896 فولت تتكون من البزموت ذي الجهد 0.226 فولت والألومنيوم.

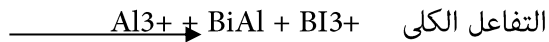
جد:

التفاعلات عند كل قطب ؟

العامل المؤكسد والعامل المختزل ؟

جهد الألمنيوم ؟

الحل



العامل المؤكسد هو BI^{3+} العامل المختزل هو Al

(3) جهد الخلية = جهد المهبط (-) - جهد المصعد (+)

$$1.896 = 0.226 - \text{جهد الألمونيوم}$$

$$\text{جهد الألمونيوم} = 0.226 - 1.896 = -1.67 \text{ فولت}$$

المكافئ الكهروكيميائي: هو كتلة المادة التي تنتجها كمية من الكهرباء مقدارها كولوم واحد.

مكافئ العنصر = الكتلة الذرية
التكافؤ

الفراى : كمية الكهرباء التي تنتج كتلة مكافئة واحدة من المادة.

$$\text{الفراى} = 96500 \text{ كولوم}$$

$$و = ت \times ن \times ذ$$

$$96500 \text{ ف}$$

$$و \equiv \text{كتلة العنصر الناتجة بالج}$$

$$ك \equiv \text{كمية الكهرباء بالفراى}$$

$$ت \equiv \text{شدة التيار بالأمبير}$$

$$ن \equiv \text{الزمن بالثانية}$$

ه ≡ المكافئ الكهروكيميائي بالجـم/كولوم

ذ ≡ الكتلة الذرية

ف ≡ التكافؤ

(2) فولتامتر نحاس متصل بفولتامتر فضة وعند إمرار كمية معينة من الكهرباء ترسب 0.159 جم من النحاس 0 فما كتلة الفضة المترسبة ، علماً بأن مكافئ النحاس 31.8 ومكافئ الفضة 108 ؟

الحل

كتلة الفضة = كتلة النحاس

مكافئ الفضة مكافئ النحاس

كتلة الفضة = 0.159

108 31.8

كتلة الفضة المترسبة = $108 \times 0.159 = 0.54$ حم

31.8

إذا كان المكافئ الكهروكيميائي للفضة يساوي 0.00112 حم/كولوم. احسب كتلة الفضة المترسبة بإمرار تيار مباشر قدره 0.5 أمبير لمدة ساعة ؟

الحل

$$و \quad = ت \times ن \times ه$$

$$= 0.5 \times 60 \times 60 \times 0.00112 = 2.016 \text{ حم}$$

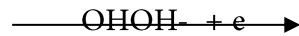
تحليل محلول حمض الكبريتيك المخفف:

الأيونات في المحلول $2H^+ + H_2SO_4 + 2-SO_4$



المصعد: SO_4^{2-} ، OH^-

تتبادل مجموعة الهيدروكسيل حسب الوضع في السلسلة



النتيجة: يتكون حيمان من غاز الهيدروجين عند المهبط وحجم واحد من الأكسجين

عند المصعد، وهذا يعادل تحليل الماء فقط.

الفوائد العملية للتحليل الكهربى:

1- تنقية الفلزات : يكون المهبط من الفلز المراد تنقيته والمصعد من خام الفلز المراد

تنقيته والإلكتروليت من أملاح نفس الفلز.

2- استخلاص بعض الفلزات: بنفس طريقة التنقية.

3- الطلاء بالكهرباء: يكون المهبط من الفلز المراد طلاءه والمصعد من الفلز المراد الطلاء

به والإلكتروليت من أملاح الفلز المراد الطلاء به.

قانونا فرادى للتحليل الكهربى:

القانون الأول:

[كتلة المادة الناتجة أثناء التحليل الكهربى تتناسب طردياً مع كمية الكهرباء التى تمر

فى المحلول]

كمية الكهرباء = شدة التيار \times الزمن

ك = ت \times ن

الكولوم: هو كمية الكهرباء التى تمر خلال مخلول عندما يمر تيار شدته واحد أمبير

لمدة ثانية واحدة.

القانون الثانى:

[كتل المواد الناتجة أثناء التحليل الكهربى بنفس كمية الكهرباء تتناسب تناسباً طردياً

مع كتلتها المكافئة]

كتلة (أ) = مكافء (أ)

كتلة (ب) مكافء (ب)

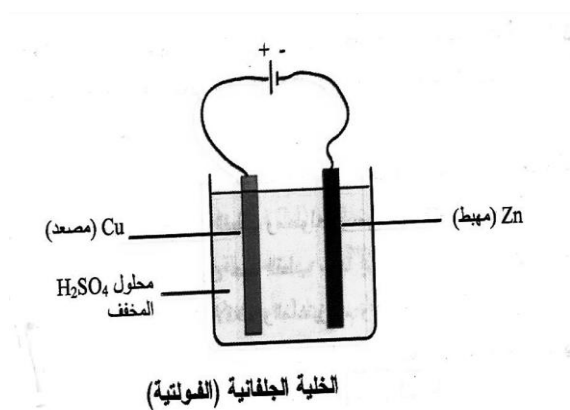
الخلايا الكهربية

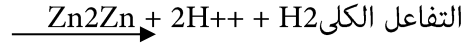
(أ) الخلايا الأولية: تنتج الطاقة مباشرة من التغير الكيميائي ويتم استبدال المواد بعد استهلاك ما بها من طاقة.

مثال: الخلية البسيطة (خلية فولتا)

المصعد (+) $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ أكسدة Zn

المهبط (-) $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ اختزال



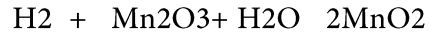


عيوب الخلية البسيطة:

1- الاستقطاب: هو تراكم غاز الهيدروجين حول لوح النحاس ويشكل عازلاً مما يؤدي إلى توقف التيار الكهربائي.

علاجه: أ- سحب لوح النحاس ومسحه بفرشاه جافة ثم إعادته.

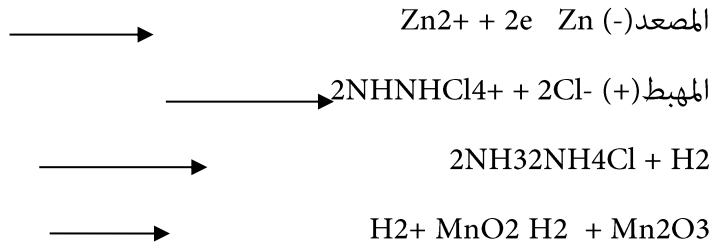
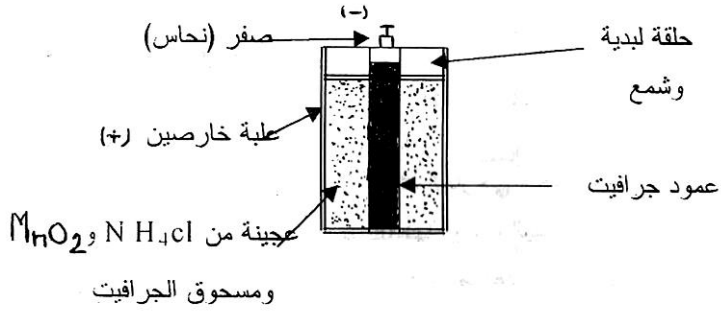
ب- كيميائياً: باضافة مؤكسد قوى مثل ثاني اكسيد المنجنيز ليؤكسد الهيدروجين إلى الماء.



2- التفاعل الموضعي: هو التفاعل بين لوح الخارصين والشوائب الموجودة فيه والتي تعمل كأقطاب تتجه إليها الإلكترونات مم يمنع سريان التيار إلى الموصل الخارجي.
علاجه : ملقمة الخارصين بالزئبق.

3- تخوى سوائل ويصعب نقلها من مكان إلى آخر.

خلية لكانشية الجافة



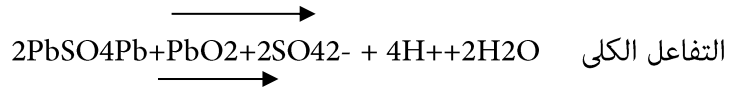
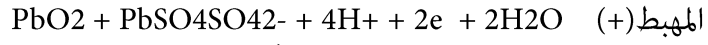
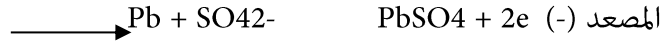
(ب) الخلايا: تتميز بأنها خلايا منعكسة أى يمكن إعادة مكوناتها المستنفدة إلى حالتها الأولى بشحنها.

مثال : المركم الرصاصي:

يتكون من عدد من الخلايا يمثل المهبط (+) تانى أكسيد الرصاص ويمثل المصعد (-) فلو الرصاص والإلكتروليت هو حمض الكبريتيك

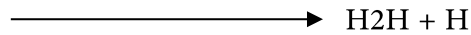
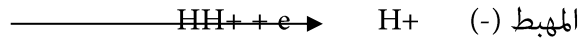
كثافته 1.25 حم/سم³

(أ) التفريغ:



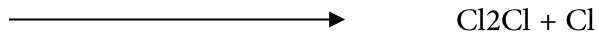
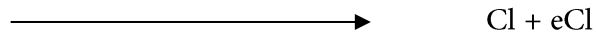
(1) تحليل حمض الهيدروكلوريك المركز :

$\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{HCl}$ الأيونات في المحلول



المصعد (+) Cl^- ، OH^-

يتعادل أيون الكلوريد فقط حسب التركيز



النتيجة : يتكون حجم واحد من غاز الهيدروجين عند المهبط وحجم واحد من غاز الكلور عند المصعد

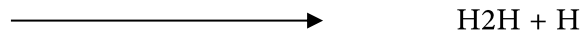
(2) تحليل محلول ملح الطعام :

الأيونات في المحلول $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$



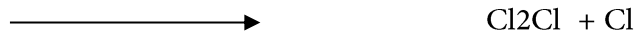
المهبط (+) : H^+ ، Na^+

يختزل أيون الهيدروجين فقط حسب الوضع في السلسلة.



المصعد (-) Cl^- ، OH^-

يتعادل أيون الكلوريد فقط لتركيزه الأعلى



النتيجة : يتكون حجم واحد من غاز الكلور وحجم واحد الهيدروجين ويصبح المحلول

قلوياً لتكون هيدروكسيد الصوديوم.



الفصل العاشر

الغازات

ضغط الغاز:

القوة التي يبذلها الغاز لكل وحدة مساحة من سطح الإناء الموضوع فيه،

ويقاس بوحدة الباسكال (Pa)

قوانين الغازات

قانون بويل Boyle :

"عند ثبوت درجة الحرارة يتناسب حجم كمية معينة من الغاز تناسباً عكسياً مع

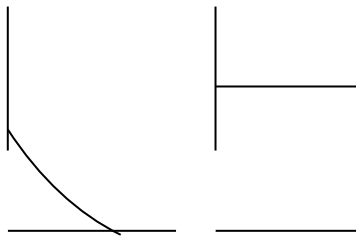
الضغط"

$$1 \propto V/P$$

ثابت $PV =$ أو $V = \text{ثابت} / P$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = \text{ثابت}$$

أيزوثيرمات isotherms منحنيات العمليات التي تتم عند درجة حرارة ثابتة.



الغازات تخضع لقانون بويل عند الضغوط المنخفضة فقط.

علاقة تناسب عكسية مماثلة بين كمية الغاز وعدد مولاته عند ثبوت الضغط والحجم

$$1 \propto T / n :$$

$$T = \text{ثابت} / n \quad \text{أو} \quad T \cdot n = \text{ثابت}$$

قانون شارلز - غاي لوساك

Charls - Gay Lussac

"عند ثبوت الضغط يتغير حجم عينة من غاز ما بصورة طردية مع درجة الحرارة المطلقة"

$$T \propto V \quad \text{أو} \quad V / T = \text{ثابت}$$

$$V_1 / T_1 = V_2 / T_2 = \text{ثابت}$$

لا يوجد غاز تصل درجة حرارته قريبا من -273.15°C حتى يتحول إلى سائل ثم جسم صلب.



$$^{\circ}\text{C } t, 0.0 - 273.15$$

في مقياس كلفن لا توجد قيم سالبة ودرجة الصفر المطلق تمثل أقل درجة ممكنة لدرجة الحرارة.

علاقة Amonton

علاقة تناسب طردية مماثلة بين ضغط الغاز ودرجة الحرارة المطلقة عند ثبوت الحجم

$$T \propto P \quad \text{أو} \quad P / T = \text{ثابت}$$

$$P_1/T_1 = P_2/T_2 = \text{ثابت}$$

قانون افوجادرو Avogadro

الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة تحتوي على نفس العدد من الجزيئات عند قياسها تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة. حجم الغاز يتناسب طردا مع كمية الغاز عند ثبوت درجة الحرارة والضغط

$$n \propto V \quad \text{أو} \quad V / n = \text{ثابت}$$

$$V_1 / n_1 = V_2 / n_2 = \text{ثابت}$$

وبالمثل فإن ضغط الغاز يتناسب طرديا مع كميته عند ثبوت حجمه ودرجة الحرارة

$$n \propto P \quad \text{أو} \quad P / n = \text{ثابت}$$

$$P_2 / n_2 = P_1 / n_1 = \text{ثابت}$$

العلاقة الجامعة بين قانوني بويل وشارلز (قانون بويل) $1 / P \propto V$

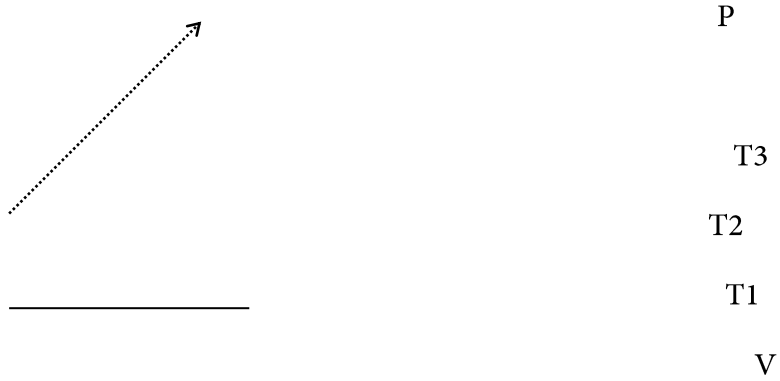
$$T \propto V \quad (\text{قانون شارلز})$$

والصيغة الجامعة بين القانونين:

$$PV / T = \text{أو ثابت} \quad V \propto (1 / P) \times T$$

$$P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2 = \text{ثابت}$$

$$(T_3 > T_2 > T_1)$$



معادلة الحالة للغاز المثالي

الزيادة في كمية الغاز n تؤدي إلى :

زيادة الحجم ($V \propto n$)

زيادة الضغط ($P \propto n$)

انخفاض درجة الحرارة ($n \propto 1/T$) قيمة الكسر PV/T يتناسب طرديا مع قيمة n

$$PV/T = \text{ثابت} \times n \quad \text{أو} \quad n \propto PV/T$$

$$PV = \text{ثابت} \times n \times T$$

$$P V = R n T$$

معادلة الحالة للغاز المثالي و تسمى

القانون العام للغازات.

R الثابت العام للغازات

حساب قيمة R

عند الشروط القياسية للغاز المثالي :

$P = 1 \text{ atm}$ و $T = 273 \text{ K}$ يكون حجم $n = 1 \text{ mol}$ مساويا $V = 22.414 \text{ l}$ وبالتعويض

$$R = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22.414 \text{ l}}{1 \text{ mol} \cdot 273 \text{ K}} \quad R = \frac{PV}{nT}$$

بهذه القيم في القانون العام للغاز:

$$\text{atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

وبالتعويض بالقيم التالية:

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}, 1 \text{ l} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

تكون قيمة R مساوية:

$$101325 \text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$1 \text{ mol} \times 273 \text{ K}$$

$$R = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 8.314 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$R = 1.99 \text{ Cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N.m}^{-2} \text{ \& } 1 \text{ J} = 1 \text{ N.m}$$

والسعر الحراري Cal الواحد يساوي 4.18 J

كثافة الغاز

(d) كتلة حجم معين من الغاز عند درجة حرارة معينة.

$$PV = n RT$$

$$PV = (m/M)RT$$

m كتلة الغاز و M (الوزن الجزيئي)

$$d = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT}$$

d كثافة الغاز وتقاس بوحدة $\text{g} \cdot \ell^{-1}$

النظرية الحركية للغازات

الفروض:

تتألف الغازات من جسيمات دقيقة تسمى جزيئات تسير بسرعات متباينة ومستمرة

وفي كل الاتجاهات، ولها كتلة وحجم معين يختلفان من غاز لآخر.

2- تصطدم هذه الجسيمات ببعضها البعض وبجدران الإناء الموجودة فيه اصطداماً

مرناً مؤدياً إلى عدم فقدانها لطاقتها الحركية.

- 3- معدل الطاقة الحركية لجميع الجزيئات يتناسب تناسبا طرديا مع درجة الحرارة المطلقة ، وتبقي كمية هذه الطاقة ثابتة عند درجة حرارة معينة.
- 4- قوى التجاذب بين هذه الجزيئات في غاية الصغر يمكن إهمالها.
- 5- حجوم الجسيمات صغيرة جدا بالمقارنة مع حجم الإناء وحجم المسافة بين الجزيئات وبالتالي يمكن إهمال حجومها.
- هذه الفروض تتحقق بالتمام فيما يسمى الغاز المثالي أو التام .

المعادلة الأساسية

$$P V = \frac{1}{3} N m \bar{u}^2$$

- m كتلة جزيئة الغاز الواحدة، و \bar{u}^2 متوسط مربع السرعات الجزيئية . N العدد الكلي لجزيئات الغاز $N = n N_A$
- الطاقة الحركية ودرجة الحرارة

يرتبط متوسط الطاقة الحركية لجزيء واحد من الغاز $K\bar{e}$ مع متوسط مربع السرعة الجزيئية بالعلاقة $K\bar{e} = \frac{1}{2} m \bar{u}^2$ والعلاقة بين درجة الحرارة والطاقة الحركية لمول واحد من جزيئات الغاز :

$$K.E = \frac{3}{2} R T$$

وعند 25°C $K.E = 3720 \text{ J.mol}^{-1}$

ولجزيء واحد عند نفس درجة الحرارة

$$J6.17 \times 10^{-21} N_A = K.E = K\bar{e}$$

السرعة الجزيئية

يعبر عن السرعة الجزيئية للغاز بدلالة

$$\sqrt{u^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعات الجزيئية

R الثابت العام للغازات وقيمته $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ، T درجة الحرارة المطلقة

بالكلفن K و M الوزن الجزيئي للغاز ووحدته هنا kg mol^{-1} وتكون وحدة السرعة

الجزيئية الناتجة عن استخدام الوحدات السابقة هي m s^{-1}

الغاز 100°C 25°C

m s^{-1} m s^{-1}

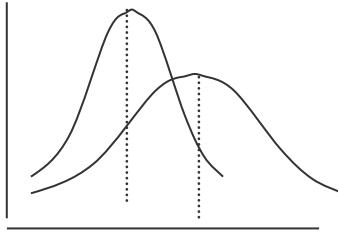
Hg 370 180

HI 450 220

O2 910 440

توزيع السرعات الجزيئية

تسمى عملية توزيع الجزيئات إلى مجاميع متقاربة في السرعة عملية توزيع السرعات الجزيئية، والتي تتأثر بدرجة الحرارة (T) والوزن الجزيئي للغاز (M).



العدد 298K

الجزيئات

1500K

السرعة-1 ms

منحنى توزيع السرعات الجزيئية لغاز النيتروجين عند درجتى

الحرارة (298,1500 K)

1- احتمال وجود جزيئات عديمة الحركة أو ذات سرعات عالية أو منخفضة جداً، احتمال ضئيل جداً حيث من الملاحظ من الشكل أن منحنيات السرعة تبدأ من الصفر ثم تمر بنهاية عظمى وتقل تدريجياً وبسرعة متجهة إلى الصفر .

2- أغلب الجزيئات لها سرعات متقاربة تسمى بالسرعة الأكثر احتمالاً (u^*) والتي تقابل قمة المنحنى عند كل درجة حرارة وتختلف قيمتها لنفس الغاز بحسب درجة الحرارة ، فتزداد بارتفاع درجة الحرارة ،

3- يزداد عدد الجزيئات ذات السرعات العالية بارتفاع درجة الحرارة .

قانون جراهام للانتشار:

" عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة تتناسب سرعة انتشار الغاز تناسباً عكسياً مع الجذر التربيعي لكثافته أو وزنه الجزيئي " . فإذا رمزنا إلى معدل سرعة انتشار الغاز بالرمز (r) فإن :

$$r \propto \frac{1}{\sqrt{M}} \quad \text{أو} \quad r \propto \frac{1}{\sqrt{D}}$$

وعند مقارنة معدل سرعة انتشار غازين 1 ، 2 فإن :

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{D_2}{D_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

r1 معدل انتشار الغاز الأول

r2 معدل انتشار الغاز الثاني

D1 ، D2 كثافة الغاز الأول والثاني على التوالي، و M1 ، M2 الوزن الجزيئي للغاز

الأول والثاني على التوالي.

قانون دالتون للضغوط الجزئية:

" الضغط الكلي لخليط من غازات لا تتفاعل كيميائياً يساوي مجموع ضغوطها الجزئية

" . فإذا رمزنا لضغط الخليط الكلي بالرمز Pt فإن :

$$P_t = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

P_1, P_2, P_3 الضغوط الجزئية للغازات 1، 2، 3 في الخليط الغازي على التوالي .

$$P_1 = X_1 \cdot P_t$$

$$P_2 = X_2 \cdot P_t$$

حيود الغازات عن الغاز المثالي

$\text{CH}_4(0^\circ\text{C})$

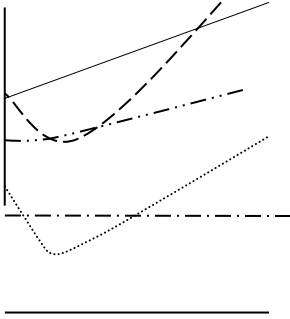
$\text{H}_2(0^\circ\text{C})$

$\text{CH}_4(200^\circ\text{C})$

$\text{CO}_2(40^\circ\text{C})$

Z

P



أفضل طريقة لتتبع هذ الحيود رسم العلاقة بين PV/nRT والتي تسمى بمعامل الإنضغاط (Compressibility Factor) ورمزه Z مقابل قيم الضغط المختلفة P حيث أن قيمة Z تساوي الواحد في حالة الغاز المثالي تحت جميع الضغوط ودرجات الحرارة ، أما بالنسبة للغازات الحقيقية فإنها تحيد عن الواحد زيادة أو نقصاً.

من الشكل يتبين لنا أن حيود الغازات الحقيقية يزداد عند زيادة الضغط و انخفاض درجة الحرارة .

معادلة فاندرفالز Vander Walls

الحيود الناتج عن إهمال حجوم الجزيئات .

الحجم المقاس V_{meas} في $PV = nRT$ يمثل حاصل جمع حجم الجزيئات وهو الحجم المستبعد في قانون الغاز المثالي (nb) مضافاً إليه حجم الحيز الفارغ والخالي من الجزيئات والذي يسمى الحجم المثالي (V_{ideal}) :

$$V_{meas.} = V_{ideal} + nb$$

حيث (b) الحجم الذاتي لمول واحد من الجزيئات تعتمد قيمتها على طبيعة الغاز وهي ثابتة للغاز الواحد وتقدر من واقع النتائج التجريبية العملية و n عدد مولات الغاز، ويمكن وضع العلاقة أعلاه بالشكل التالي :

$$V_{ideal} = V_{meas} - nb$$

2- الحيود بسبب إهمال قوى التجاذب بين الجزيئات.

الضغط المثالي P_{ideal} هو الضغط الناتج فيما لم يحدث تجاذب بين الجزيئات ، P_{meas} الضغط الملاحظ أو المقاس في وجود تجاذب بين الجزيئات وهو أقل من الضغط المثالي

المتوقع بمقدار ΔP

$$P_{ideal} = P_{meas} + \Delta P$$

ويتناسب مقدار النقص في الضغط ΔP مع عدد الاصطدامات ومع قوة الإصطدام

وكلاهما يتناسب مع التركيز $\frac{n}{V}$

a ثابت التناسب يعتمد على قوى التجاذب وهو ثابت للغاز الواحد وتقاس قيمته

$$\Delta P = a \frac{n^2}{V^2} \quad \text{عمليا.}$$

معادلة فاندرفالز Vander Walls

$$(P_{meas} + a \frac{n^2}{V^2})(V_{meas} - bn) = nRT$$

a , b ثابتا فاندرفالز وهما يعتمدان على نوع الغاز والوحدات المستخدمة لقياس الحجم والضغط .

إسالة الغازات

الشروط: تطبيق ضغوط عالية و خفض درجة الحرارة. و العامل الحاسم في هذه العملية هو خفض درجة الحرارة .

والدرجة الحرجة لإسالة الغاز هي الدرجة التي يتم عندها إسالة الغاز والتي لا يمكن عند درجات حرارة أعلى منها إسالة الغاز حتى لو استخدمت ضغوط عالية والضغط الحرج هو الضغط المقاس عند الدرجة الحرجة لإسالة الغاز وهو أقل ضغط يلزم لإسالة الغاز عند درجة حرارته الحرجة .

إسالة غاز CO₂ عند ضغوط ودرجات حرارة مختلفة :

درجة الحرارة oC الضغط

56.5 20

44.4 10

26.1-10

6.7-50

تتكون الغازات من جزيئات صغيرة ومتباعدة كثيرا عن بعضها اذ يقدر معدل المسافة بين الجزيئات بعشرة امثال قطر الجزيئة . وتكون سرعتها مقاربة لسرعة الصوت في الهواء . ان تباعد جزيئات الغاز عن بعضها البعض بمسافات اكبر من اقطار هذه الجزيئات ادى الى انعدام الاحتكاك الداخلي

بينها، وإلى هذا السبب أيضا تعزى قابلية الغازات على الانكماش لكونها لا تمتلك شكلا محددا ولا حجما ثابتا، إذ تملا جزيئات الغاز كل انحاء الوعاء الذي توضع فيه. الغاز المثالي: هو الغاز الذي تكون جزيئاته متناهية في الصغر، تامة المرونة، ينعدم بينها الاحتكاك لأنها لا تؤثر في بعضها البعض بأية قوى. ان الغاز المثالي غير موجود في الحقيقة. الغاز الحقيقي: هو الغاز الذي جزيئاته صغيرة ومتباعدة عن بعضها البعض. وعند الظروف الاعتيادية من ضغط ودرجة حرارة تقترب خواص الغاز الحقيقي من خواص الغاز المثالي.

النظرية الحركية للغازات :

تعتمد النظرية الحركية للغازات على الفرضيات الرئيسيه التي يمكن اجمالها في النقاط التالية:-

تتكون الغازات من جزيئات متناهية في الصغر (كتلة نقطية) أي انها تملك كتلة ولا تملك حجم.

اهمال القوى المؤثرة بين جزيئات الغاز، ماعدا لحظة التصادم.

تكون حركة الجزيئات عشوائية ومستمرة وبخطوط مستقيمة بين التصادمات

تكون جزيئات الغاز تامة المرونة، وكذلك التصادم بين الجزيئلت يكون مرنا.

درجة حرارة الغاز هي المقياس لمتوسط الطاقة الحركية التي تمتلكها جزيئاته نتيجة لحركتها

عدد افوكادرو: تحتوي الحجوم المتساوية للغازات جميعها على نفس عدد الجزيئات بشرط ان تكون تحت نفس الظروف من ضغط ودرجة حرارة. لذلك فإن عدد افوكادرو من جزيئات الغاز تشغل نفس الحجم تحت نفس الظروف من ضغط ودرجة حرارة، وبالتحديد فان المول الواحد من اي غاز تحت الظروف القياسية من ضغط ودرجة حرارة سوف يشغل الحجم نفسه والذي مقداره 22.4 لتر.

$$N_A = 6.022 \times 10^{26} \text{ particle/ kg.mole}$$

$$N = n N_A$$

حيث ان:

عدد جزيئات الغاز N

عدد المولات n

عدد افوكادرو N_A

النون الغاز: يعتمد قانون الغاز على ثلاث متغيرات هي الضغط ودرجة الحرارة وعدد الجزيئات في وحدة الحجم .

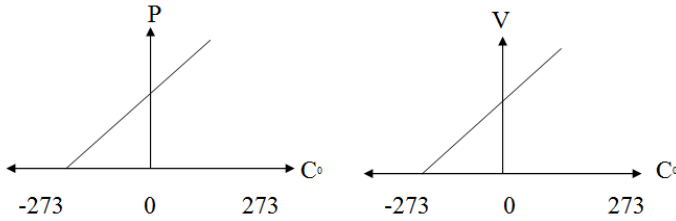
عند تسخين كمية من غاز محبوس في وعاء مغلق (الحجم ثابت) فان ضغطها سوف يزداد زيادة خطية مع درجة الحرارة. ان العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة في هذه الحالة تكون علاقة خطية وكما مبين في الشكل (1) الذي يوضح ان امتداد الخط المستقيم سيقطع محور درجة الحرارة عند (-273 م0)

$$P \propto T$$

عند ثبوت حجم الغاز فان

$$P = \text{const. } T \quad \dots\dots\dots(1)$$

اما عند تسخين نفس الكمية من الغاز تحت ضغط ثابت فان حجمه سيتغير خطيا مشابها الى التغير السابق وسنحصل على علاقة خطية بين حجم الغاز ودرجة الحرارة.



الشكل (1) يبين العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة

يبين الشكل (2) العلاقة بين حجم الغاز ودرجة الحرارة

ويوضح ان انكماش الغاز تحت ضغط ثابت سيصاحبه انخفاض في درجة الحرارة.

$$V \propto T$$

$$V = \text{const. } T \quad \dots\dots\dots(2)$$

يمكن اعادة صياغة العلاقتين (1) و (2) بعلاقة واحدة

$$PV = \text{const. } T \dots\dots\dots(3)$$

ان قانون الغاز المثالي ينطوي على قانونين ثانويين هما

1 - قانون بويل: هو حاصل ضرب (الضغط * الحجم) لكمية محدودة من غاز يجب

ان تكون كمية ثابتة في حالة التمدد او الانكماش بشرط ثبوت درجة الحرارة اي انه

$$PV = \text{constant} \text{ (عند ثبوت درجة الحرارة)}$$

2 - قانون شارل: عند ثبوت الضغط الغاز فان نسبة حجم كمية منه الى درجة حرارته

المطلقة تبقى ثابتة في حالة التسخين او التبريد اي انه:

$$\frac{V}{T} = \text{constant} \text{ (عند ثبوت الضغط)}$$

ثابت الغاز:-

يمكن إيجاد الثابت العام للغازات من خلال تطبيق القانون العام للغازات

$$PV = \text{constant} \times T$$

$$\text{constant} = nR \text{ وجد تجريبيا أن}$$

حيث أن عدد الجزيئات الكيلو غرامية (المولات) : n

ثابت العام للغازات R:

$$R = 8314 \text{ J/ kg. mole. K or } R = 8.314 \text{ J/g. mole. K}$$

الطاقة الداخلية للغاز:

يمكن التعبير عن ضغط الغاز بدلالة الكتلة ومربع معدل سرعة الجزيئات

$$PV = 1/3 Nmv^2$$

$$PV = nRT$$

$$n = N/N_A \quad \text{بما أن}$$

$$PV = \frac{N}{N_A} R T \quad \text{إذا}$$

$$R/N_A = K_B$$

$$PV = NK_B T \quad \text{نجد أن}$$

بالمقارنة مع معادلة الغازات العامة (قانون الغاز المثالي) $Nmv^2 = NK_B T \frac{1}{3}$

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3K_B}{2} T, \quad mv^2 = 3K_B T \quad \text{الطاقة الحركية الكلية الانتقالية لجزيئة واحدة}$$

الطاقة الحركية الكلية الانتقالية لجميع الجزيئات هي :

$$\frac{mNv^2}{2} = \frac{3 N T K_B}{2}$$

الفصل الحادى عشر

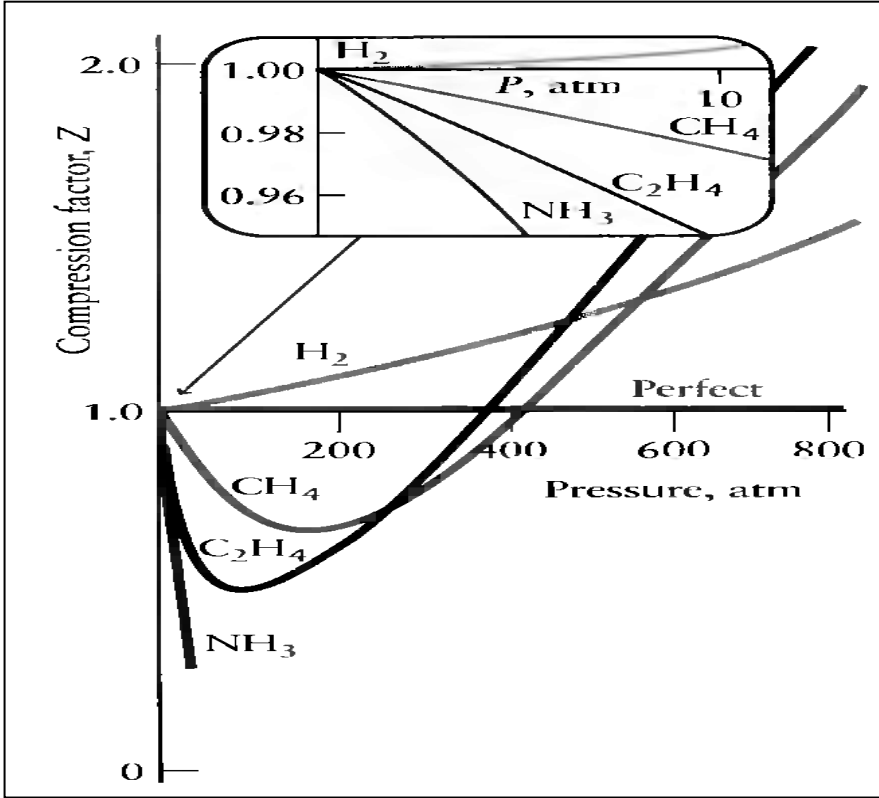
إسالة الغازات

حيود الغازات عن الغاز المثالي :

حسب فرضيات النظرية الحركية تم اهمال حجم الجزيئات بالمقارنة مع حجم الغاز الكلي، وعدم تجاذب الجزيئات مع بعضها البعض وإذا كانت جزيئات الغاز لا تجذب بعضها البعض فإن تسييل الغازات يصبح مستحيلا ، ولكن في الحقيقة يمكن لأي غاز أن يتحول إلى سائل باستخدام درجات الحرارة الواطئة والضغط العالية. لاحظ الفيزيائي الألماني جوهانز وايدرك فان درفالز (1837-1923 م) ضرورة إدخال متغيرين على معادلة الغاز المثالي لكي نستطيع أن نفسر حالة تسييل الغازات(لكي يصبح الغاز حقيقيا).

$$\frac{PV}{RT}$$

لقد ذكرنا سابقاً بأن قيمة $\frac{PV}{RT}$ تساوي واحدا للغاز المثالي وكما موضحة بالشكل ادناه وأفضل طريقة لتتبع هذ الحيود رسم العلاقة بين PV/nRT والتي تسمى بمعامل الإنضغاط (Compressibility Factor) ورمزه Z مقابل قيم الضغط المختلفة P حيث أن قيمة Z تساوي الواحد في حالة الغاز المثالي تحت جميع الضغوط ودرجات الحرارة ، أما بالنسبة للغازات الحقيقية فإنها تحيد عن الواحد زيادة أو نقصاً.



من الشكل يتبين لنا أن حيود الغازات الحقيقية يزداد عند زيادة الضغط و انخفاض درجة الحرارة .

معادلة فاندرفالز Vander Walls

ان المعادلة العامة للغازات تطبق على حالة الغاز المثالي والتي تاخذ الشكل $PV=nRT$ في حين الغاز الحقيقي لا تنطبق عليه شروط الغاز المثالي فهو يحيد عنها بعاملين جعلت من المعادلة اعلاه غير صحيحة وتحتاج الى التعديل وهناك اثنان كالآتي :

الحيود الناتج عن إهمال حجوم الجزيئات

الحجم المقاس V_{meas} في $PV = nRT$ يمثل حاصل جمع حجم الجزيئات (nb) وهو الحجم المستبعد في قانون الغاز المثالي مضافاً إليه حجم الحيز الفارغ والخالي من الجزيئات والذي يسمى الحجم المثالي (V_{ideal}) : $V_{meas} = V_{ideal} + nb$

حيث (b) الحجم الذاتي لمول واحد من الجزيئات تعتمد قيمتها على طبيعة الغاز وهي ثابتة للغاز الواحد وتقدر من واقع النتائج التجريبية العملية و n عدد مولات الغاز، ويمكن وضع العلاقة أعلاه بالشكل التالي :

$$V_{ideal} = V_{meas} - nb$$

2- الحيود بسبب إهمال قوى التجاذب بين الجزيئات.

الضغط المثالي P_{ideal} هو الضغط الناتج فيما لم يحدث تجاذب بين الجزيئات ، P_{meas} الضغط الملاحظ أو المقاس في وجود تجاذب بين الجزيئات وهو أقل من الضغط المثالي المتوقع بمقدار ΔP

$$P_{ideal} = P_{meas} + \Delta P$$

ويتناسب مقدار النقص في الضغط ΔP مع عدد الاصطدامات ومع قوة الإصطدام

وكلاهما يتناسب مع التركيز $\frac{n}{V}$ ويحتاج الاصطدام الواحد جزيئين أي $2(\frac{n}{V})$.

حيث a ثابت التناسب يعتمد على قوى التجاذب وهو ثابت للغاز الواحد وتقاس قيمته عمليا.

وبجمع هذه المصطلحات نحصل على معادلة فاندرفال

$$\Delta P = a \frac{n^2}{V^2}$$

$$(P_{meas} + a \frac{n^2}{V^2})(V_{meas.} - bn) = nRT$$

b, a

ثابتا فاندرفالز وهما يعتمدان على نوع الغاز والوحدات المستخدمة لقياس الحجم والضغط .

إسالة الغازات

الشروط: تطبيق ضغوط عالية و خفض درجة الحرارة. والعامل الحاسم في هذه العملية هو خفض درجة الحرارة .

والدرجة الحرجة لإسالة الغاز هي الدرجة التي يتم عندها إسالة الغاز والتي لا يمكن عند درجات حرارة أعلى منها إسالة الغاز حتى لو استخدمت ضغوط عالية والضغط الحرج هو الضغط المقاس عند الدرجة الحرجة لإسالة الغاز وهو أقل ضغط يلزم لإسالة الغاز عند درجة حرارته الحرجة .

مثال 1 : 1 مول من غاز الاوكسجين تشغل حجما قدره (6 L) وبفرض ثبوت درجة الحرارة عند 298.15 كلفن ، فما هو ضغط الغاز..

أ- على فرض انه غاز مثالي.

ب- على انه غاز فاندرفال (استعن بالجدول) لمعرفة الثوابت a و b

ج- لنفس المعطيات ابدل الاوكسجين بالنيتروجين

مثال 2: احسب الضغط بنفس المعلومات اعلاه لغاز الهيدروجين.

الجدول يوضح قيم معاملات فاندرفال a و b

Gas	$a \text{ (L}^2\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-2}\text{)}$	$b \text{ (10}^{-2}\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$
ammonia	4.225	3.707
argon	1.363	3.219
benzene	18.24	11.54
carbon dioxide	3.640	4.267
chlorine	6.579	5.622
ethane	5.562	6.380
hydrogen	0.2476	2.661
hydrogen sulfide	4.490	4.287
oxygen	1.378	3.183
water	5.536	3.049

الغازات المضغوطة

(Compressed Gases)

الهدف : تخزين الغازات المضغوطة في المستشفيات والمراكز الصحية .

تعريف:

الغازات المضغوطة ضرورية في كثير من مناحي الحياة سواء الصناعية أو الصحية .. البحثية ، وبما أن هذه المواد تعبأ في اسطوانات تحت ضغط عالي جداً مما يجعل هناك خطورة كبيرة في حال تعرض هذه الأسطوانات لخلل سواء في جرم الأسطوانة او في المنظم وقد يصل الخلل إلى إحداث انفجار الأسطوانة وحوادث أضرار كبيرة في الأرواح والممتلكات، وللحفاظ على سلامة الحاويات ضمن نطاق العمل الأمن قامت الجهات العلمية والبحثية والجهات المصنعة بوضع إجراءات وتعليمات الأمن والسلامة لهذه المواد للوقاية من مخاطرها والاستفادة منها بالقدر الكافي وبكفاءة عالية بعيداً عن مخاطرها.

تطبيق هذه الإجراءات :

تطبق على مخازن الغازات المضغوطة المستخدمة في المستشفيات .

تصنف الغازات المضغوطة :-

تصنف في التصنيف العالمي رقم (2) وتتكون من:

1-2 غازات قابلة للاشتعال

2-2 غازات غير قابلة للإشتعال.

شروط المخزن:-

أن يكون مبنى المخزن مستقل بعيداً عن موقع العيادات والمرضى المنومين .
وضع علامات الخطورة الخاصة بالغازات المخزنة على مخزن هذه المواد مثل : احذر
مخزن للغازات المضغوطة (اكسجين..) - يمنع التدخين أو إشعال اللهب (توضع
الإشارة).

أن يكون المخزن جاف خالي من الرطوبة لحفظ الأسطوانة وأجهزة الأمان من الصداء
مما يعرضها للخطر.

أن تكون التمديدات الكهربائية محمية (في مواسير عازلة أو داخل الجدار) وتكون
الأفياش واللمبات لا يصدر عنها شرر أو حرارة مقاومة للإنفجار.
توفير التهوية المناسبة التي تعمل على تجديد الهواء 10 مرات في الساعة (10times/hr).

إجراءات التخزين :-

- تحفظ بعيداً عن مصادر الاشتعال واللهب ، والمصادر المؤكسدة .
- توضع في مكان آمن لمنعها من السقوط.
- مراقبة الحاويات بصفة مستمرة لتفادي التسربات.
- عدم تعريض المواد المخزنة لأشعة الشمس والحرارة .
- الإقلال ما أمكن من حجم المواد المخزنة وبما يتلاءم والإحتياج.

لا يجوز إعادة طلاء (الحاويات) الأسطوانات إلا عن طريق المورد.

التأكد من مطابقة البيانات المدونة على جسم الاسطوانة مع محتوياتها.

حماية الصمامات والمنظمات وأدوات القياس والتوابع الأخرى من العبث والتلف .

تجنب تخزينها في الدهاليز والأقبية.

لا تنزع غطاء الأسطوانة (واقى الصمام) إلا في حالات الإستعمال.

ألا تزيد حرارة المخزن أو تعرض الأسطوانة عن 125 ف (فهرنهايت) .

تحفظ أسطوانات الأكسجين بعيداً عن أسطوانات الغازات الأخرى القابلة للإشتعال بمسافة لا تقل عن (20) قدم أو بناء جدار من الطوب الأسمنتي بارتفاع (5) أقدام.

الالتزام بالألوان التي تميز أسطوانات الغاز .

تحفظ الأسطوانات في مكان جيد التهوية بعيداً عن مصادر الشرر والاشتعال ومصادر الحرارة.

تخزن الاسطوانات بشكل رأسي وأن تكون محكمة الغلق .

تخزن الاسطوانات التي تحتوي على نفس الغازات عند تخزينها في موقع واحد في مجموعات منفصلة مثل : قابلة للإشتعال ، مؤكسدة ، سامة ، مواد أكالة 0 كما يمكن تخزين الغازات الخاملة (INERT GAS) مع أي مجموعة من الغازات المضغوطة.

توضع في مكان آمن لمنعها من السقوط.

- يكتب اسم الغاز على الأسطوانة مثل : أكسجين ، وشعار الخطورة .
- تخصيص منطقة داخل المخزن للأسطوانات الفارغة..
- لاتخزن الاسطوانات في الممرات أو الطرق أو المصاعد..الخ.
- لا يخزن مع الاسطوانات مواد قابلة للاشتعال (مواد بترولية ..) أو مواد قابلة للاحتراق (أخشاب ، قماش ، ورق ..).
- نقل اسطوانات الغازات المضغوطة :-
- أن تكون الناقله مرخص لها .
- 2- تجهز الناقله بالعلامات والإشارات التحذيرية نموذج رقم - 1 بحيث تتضمن الأتي :-
- العلامة التحذيرية للمادة المنقولة نموذج رقم - 2 .
- اسم المادة المنقولة .
- رقم الأمم المتحدة.
- رمز حالة الطوارئ.
- شعار الجهة المنتجة وأسمها أو وكيلها المحلي.
- اسم وهاتف الجهة الناقله أو الخبير الذي يمكن الاتصال به عند الطوارئ.
- 3- تمييز كل نوع من المواد على حدة إذا كانت الناقله تحمل أكثر من نوع من المواد
- الخطرة بحيث لا تتأثر المواد المنقولة عند النقل .

4- يجرى الكشف والفحص الفني للناقلة بصفة مستمرة للتأكد من تجهيزاتها التالية

:-

الدوائر الكهربائية.

سلامة الخزان أو الحاويات.

الكفريات الخاصة بالناقلة.

سلامة الهيكل.

الأنوار الأمامية الخلفية والجانبية.

العلامات التحذيرية للمواد المنقولة.

مكابح الناقلة.

5- أن يزود المرخص له بالنقل قائد الناقلة بالمعلومات التالية :-

1- تحديد الإجراءات المطلوب اتخاذها عند الطوارئ .

2- كافة المعلومات المتعلقة بالمواد المنقولة .

3- وصف المخاطر التي يمكن أن تنشأ وتدابير السلامة المطلوب.

6- السائقين :-

أن يكون السائق مدرب على كيفية التعامل مع المواد الخطرة المراد نقلها والإجراءات

التي يجب اتخاذها عند الطوارئ.

التأكد من سلامة الناقله.

التأكد من وضع العلامات والإشارات على الناقله.

الالتزام بالسرعة النظامية.

عدم التدخين أو إشعال اللهب أثناء القيادة أو بالقرب من الناقله.

إيقاف محرك الناقله عند التحميل والتنزيل أو التزود بالوقود .

وضع المصدات عند وقوف الناقله .

ند تحريك الأسطوانات من موقع لآخر :-

عدم دحرجتها أو رميها أو اصطدامها مع بعضها أو مع أسطح صلبة.

استخدم العربيه المناسبه لنقل الأسطوانات المزوده بمثبت للاسطوانه كما هو موضح في الصورة أدناه .

اترك غطاء حفظ الصمام وأجهزة الأمان على الأسطوانة . لحفظه من التلف أثناء نقلها أو تحريكها .

تعليمات عامة :-

لا تستخدم الغازات المضغوطة إلا للأغراض والأهداف المحددة للإستخدام.

عند وجود خلل في الأسطوانة سواء جرم الأسطوانة أوالصمام وأجهزة التنظيم يتم إصلاحه عن طريق الوكيل .

استخدم المنظم الملائم للأسطوانات ، والتأكد من سلامة المنظم قبل بدء العمل.
إقراء المعلومات المدونة وإجراءات السلامة الخاصة بالأسطوانة .

الغازات المستخدمة في المستشفيات :-

غاز النيتروجين(NITROGEN): يعتبر من الغازات الخاملة، غير سام ولا يشتعل، لكن خطورة هذا الغاز تكمن في وجود في الأسطوانة تحت ضغط يتجاوز 2000PSI ، يقلل نسبة الأكسجين في الهواء عند تسرب الغاز خارج الأسطوانة في المواقع المغلقة ويؤدي في التراكيز العالية إلى إختناق وصعوبة في التنفس ، لذا يجب استخدام التهوية الكافية التي تعمل على تجديد الهواء في حالة وجود تسربات ، ويجب استخدام جهاز ملاحظة نسبة الأكسجين في الهواء الخارجي.

غاز الأكسجين (OXYGEN) : من الغازات المؤكسدة لا يشتعل لكنه يساعد على الاشتعال ، يعباء في الأسطوانات تحت ضغط عالي ، يعمل على إزاحة الأكسجين من الهواء.

ملاحظة :

يضع شعار المواد المؤكسدة (اللون الأصفر) ذات الفئة الخامسة في التصنيف الدولي إلى اسطوانات

الأكسجين إضافة إلى شعار الغاز من حيث قابليته للإشتعال من عدمه حسب ما هو موضح في شعار خطورة الغاز .

يصنف الأكسجين من ضمن الغازات المضغوطة الغير قابلة للإشتعال حيث يعمل على تزويد منطقة الحريق بالأكسجين مما يؤدي إلى استمرارها.

ملاحظة : يمكن البحث عن إجراءات السلامة الخاصة بالغاز عن طريق الإنترنت في موقع (MSDS).

فمثلاً البحث عن مادة الأكسجين ، فيتم كتابة الجملة التالية :-

(MATERIAL SAFETY DATA SHEET FOR OXYGEN)

نموذج رقم (1) :

مواصفات اللافتات التحذيرية			
48 CM		52 CM	
12 CM	Substance Name اسم المادة	علامة التحذير من الخطر Hazard Warning Label	
12 CM	U.N. Number الرقم الدولي للمادة		
12 CM	HAZCHEM رمز حالة الطوارئ		
12 CM	اسم وهاتف الجهة النافذة أو الخبير الذي يمكن الاتصال به عند الطوارئ		شعار الجهة المنتجة واسمها أو وكيلها المحلي
12 CM			
مقاسات اللافتة التحذيرية للشاحنات و الحاويات و الخزانات			
Size of Hazard Warning Panels for Tankers, Containers & Tanks			

شعار الخطورة:-

		
غازات قابلة للإشتعال	غازات سامة	غازات مضغوطة لا تشتعل
		
يمنع التدخين أو إشعال اللهب	مواد مؤكسدة	غازات مضغوطة



تثبيت الأسطوانات عند الإستخدام



ربط الأسطوانات بسلاسل لحفظه امن السقوط والإرتطام بالأرض



تحريك الأسطوانات من موقع لأخر بواسطة عربة مخصصة لذلك